

SÉRIE A. N° 952

N° D'ORDRE :

1778

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Georges CRUT

Pharmacien des Hôpitaux de Paris
Ex-Préparateur à l'Ecole Polytechnique

1^{re} THÈSE. — ÉQUILIBRES DE RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE DES
CHLORURES ET BROMURES DE NICKEL ET DE COBALT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 décembre 1923 devant la Commission d'examen.

MM. H. LE CHATELIER, *président.*

C. FABRY.

M. GUICHARD. } *examinateurs*

PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1923



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547504_0046

SÉRIE A. n° 952

N° D'ORDRE :

1778

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Georges CRUT

Pharmacien des Hôpitaux de Paris
Ex-Préparateur à l'Ecole Polytechnique

1^{re} THÈSE. — EQUILIBRES DE RÉDUCTION PAR L'HYDROGÈNE DES
CHLORURES ET BROMURES DE NICKEL ET DE COBALT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 décembre 1923 devant la Commission d'examen.

MM. H. LE CHATELIER, *président*.

C. FABRY.

M. GUICHARD.

} *examinateurs*

PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1923

24

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Professeur*. Physiologie végétale.

Doyen honoraire..... P. APPELL.

Professeurs honoraires.....
 P. PUISEUX.
 VÉLAIN.
 BOUSSINESQ
 PRUVOT

	Emile PICARD.....	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	KÖNIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET	Electrotechnique générale.
	VALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie.
	PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécanique céleste.
	HAUG	Géologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie générale.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale
	Emile BOREL.....	Calcul des probabilités et Physique mathém
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Mécanique rationnelle.
	Cl. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE	Physiologie.
	GENTIL	Géographie physique.
<i>Professeurs</i>	VESSIoT	Théorie des groupes et calcul des variations.
	COTTON	Physique générale.
	DRACH	Application de l'analyse à la géométrie
	C. FABRY.....	Physique
	Charles PÉREZ.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géologie régionale.
	LESPIEAU	Théories chimiques.
	LEDUC	Physique théorique et physique céleste
	RABAUD	Biologie expérimentale.
	PORTIER	Physiologie comparée.
	DANCEARD	Botanique.
	MONTÉL	Mathématiques générales
	MAURAIN	Physique du globe.
	WINTREBERT	Anatomie et physiologie comparées.
	DUBOSCQ.....	Biologie maritime.
	HÉROUARD	Zoologie.
	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.)
	SAGNAC	Physique théorique et physique céleste.
	PLAISE	Chimie organique
	PÉCHARD	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
	GUILLET	Physique.
	JULIA.....	Mathématiques générales.
	MAUGUIN.....	Minéralogie.
	BLARINGHEM.....	Botanique.
	MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.

Secrétaire..... Daniel TOMBECK



A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A MA FEMME

INTRODUCTION

La première partie de ce travail a trait, tout d'abord à l'étude statique de l'équilibre de réduction du chlorure de nickel par l'hydrogène. Il a paru tout à fait intéressant de déterminer très exactement dans quel intervalle de température ce sel était réductible par l'hydrogène et quel était le pourcentage du gaz chlorhydrique produit à différentes pressions. Cette étude de réduction n'a été entreprise d'une façon satisfaisante que sur les oxydes métalliques et pour les oxydes de fer ce point a été parfaitement élucidé par M. Chaudron (1). Or, la connaissance des équilibres entre le nickel et l'acide chlorhydrique offre un intérêt chimique pratique de premier ordre dans la déchloruration des carbures saturés halogénés par le nickel réduit avec enlèvement d'HCl et retour aux carbures correspondants. Par analogie et pour les mêmes raisons, on a été conduit à entreprendre la même étude sur le bromure de nickel, puis, par extension et par comparaison, on a cherché à voir si les sels de cobalt dans leur équilibre avec l'hydrogène se comportaient de la même façon. Les résultats obtenus dans cette étude statique ont été très concordants et nous ont permis de déterminer comparativement aux méthodes calorimétriques, les chaleurs de formation et de dissolution des bromures de nickel et de cobalt.

Dans la deuxième partie de ce travail, on a poussé cette étude sur un essai des vitesses de réactions du système réversible, chlorure de nickel et hydrogène; mais ici, on s'est buté à un très grand nombre de difficultés

(1) Thèse Dr ès sciences, 1921.

tenant aux actions de surfaces **existantes** entre solides et gaz, à la diffusion plus ou moins **rapide** des gaz produits à la surface des solides dans le reste de la masse gazeuse, enfin à la diffusion des gaz à travers les solides eux-mêmes.

Nous n'avons pu qu'enregistrer pour ce milieu hétérogène l'ensemble de toutes ces **réactions**; c'est pourquoi nous avons renoncé à mettre en équation un phénomène dont les facteurs ne nous sont pas tous exactement connus et dont nous n'avons d'ailleurs pas de données ou de mesures suffisamment précises pour les interpréter très exactement. Nous avons cru bon cependant d'exposer nos résultats d'expériences qui pourront plus tard se rattacher à d'autres travaux voisins et les compléter. Enfin nous avons essayé d'apporter quelques faits nouveaux sur les différences des vitesses constatées entre celles de réduction et de chloruration pour le système envisagé.

En faisant la bibliographie de ce travail, on a constaté qu'un auteur, M. Jouniaux (2) (3) (4) (5) qui avait entrepris une étude parallèle sur l'équilibre statique de réduction du système chlorure d'argent et hydrogène, ne trouvant pas de résultats identiques dans les deux sens de la réaction, en concluait à l'existence d'un faux équilibre dans les concentrations des gaz pour un intervalle de température donné. A notre avis, il semble que cet auteur n'ait pas tenu compte d'une façon très rigoureuse de la pression d'équilibre du système au cours de la réaction. En tout cas, dans ce travail, nous n'avons rien constaté de semblable, les équilibres obtenus dans les deux sens sont identiques, la température et la pression restant les mêmes.

Avant d'aborder l'exposé de mes recherches, je veux tout d'abord exprimer à M. Le Chatelier, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne, toute l'expression de ma respectueuse gratitude pour l'accueil bienveillant

(2) (3) (4) (5) C. R. T., 129, 1899, p. 883, C. R. T., 132, 1901, p. 1279, C. R. T., 133, 1901, p. 228, C. R. T., 136, 1903, p. 1.003.

qu'il a réservé à ce travail et pour toutes les indications précieuses qu'il m'a fournies.

J'exprime tous mes remerciements à M. Guichard son professeur adjoint, pour tous les conseils éclairés dont il m'a fait part ainsi que pour l'obligeance avec laquelle il m'a renseigné sur les documents pouvant se rapporter à ce sujet. J'adresse l'expression de ma plus sincère reconnaissance à mon maître M. Berger, répétiteur à l'Ecole Polytechnique, qui m'a accueilli dans son laboratoire, m'a fourni le sujet de ce travail et m'a permis de mener à bonne fin cette étude par les nombreux conseils tant théoriques que pratiques qu'il n'a cessé de me prodiguer. Qu'il me soit permis aussi de remercier M. Dubrisay, répétiteur à l'Ecole Polytechnique qui a bien voulu me témoigner l'intérêt qu'il prenait à mes expériences.

PREMIÈRE THÈSE

ÉQUILIBRES DE RÉDUCTION par l'Hydrogène des Chlorures et Bromures de Nickel et de Cobalt

PLAN

Première Partie. — Étude statique des équilibres

CHAPITRE I. — *Etude de l'équilibre de réduction du chlorure de nickel par l'hydrogène.*

CHAPITRE II. — *Etude de l'équilibre de réduction du chlorure de cobalt par l'hydrogène,*

CHAPITRE III. — *Etude de l'équilibre de réduction du bromure de nickel par l'hydrogène.*

CHAPITRE IV. — *Etude de l'équilibre de réduction du bromure de cobalt par l'hydrogène.*

CHAPITRE V. — *Etude calorimétrique des bromures de nickel et de cobalt.*

Deuxième Partie. — Étude cinétique de l'équilibre chlorure de nickel et hydrogène.

CHAPITRE VI. — *Essais sur l'étude des vitesses de réaction dans le sens de la réduction du chlorure de nickel par l'hydrogène.*

CHAPITRE VII. — *Essais sur l'étude des vitesses de réaction dans le sens de la chloruration du nickel par l'acide chlorhydrique.*

Conclusions.

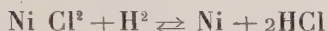
PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE STATIQUE DES ÉQUILIBRES

CHAPITRE I

Etude de l'équilibre de réduction du chlorure de nickel par l'hydrogène.

L'équation de la réaction



montre que le système étant divariant

$$V = N + 2 - r - \varphi = 2.$$

la proportion d'acide chlorhydrique pour cent dans la phase gazeuse est fonction à la fois de la température θ et de la pression p .

$$C_{\text{HCl}} = f(\theta, p)$$

Dans le sens direct, la réaction étant endothermique (égale à -30700 cal à $+15^\circ$) et s'accompagnant d'une augmentation de volume, les lois de déplacement de l'équilibre indiquent que la valeur de C doit croître avec θ et décroître avec p .

Les expériences les plus nombreuses ont été faites généralement en partant du premier membre de l'équation : chlorure de nickel et hydrogène, les vitesses de réaction étant alors plus grandes qu'en sens inverse. D'autres expériences entreprises par la suite en partant de Ni et HCl montrent que la réversibilité est totale et qu'il n'y a pas de faux équilibres. On arrive aux mêmes valeurs de C quel que soit le sens de la réaction.

Description de l'appareil.

Un dispositif analogue à celui employé par M. Berger dans la réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène

fut adopté (1), toutefois la production de gaz acides à haute température pouvant altérer les tubes employés, tout ce travail fut exécuté dans du verre pyrex.

L'appareil comporte un tube en V recourbé à deux branches inégales, dont la plus grande verticale (manomètre) plonge dans du mercure, la plus petite scellée renferme à son extrémité du chlorure de nickel pur. Le tube est gradué par jaugeage à l'eau, permettant d'exprimer en volumes les longueurs du tube, un robinet scellé sur la grande branche à 80^{cm}, au-dessus du niveau du mercure permet de faire varier la pression de l'hydrogène introduit. Le chlorure de nickel est chauffé à température constante dans la vapeur d'un corps approprié. La durée de l'expérience s'échelonnant sur plusieurs jours, la diffusion entre les gaz était bien totale, les concentrations étant les mêmes dans les diverses parties du tube comme l'indiquent des prélèvements faits lorsqu'on avait l'équilibre.

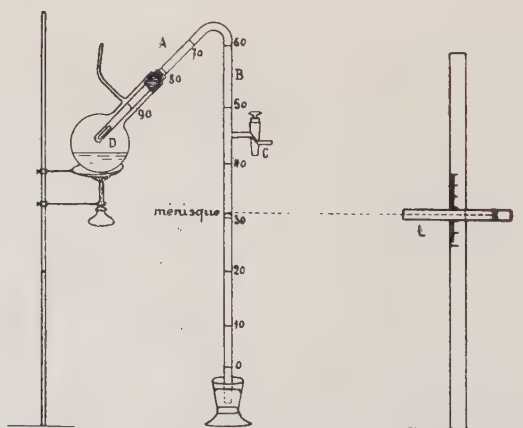
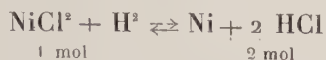


Fig. 1.

A l'aide de ce tube siphon (*fig. 1*) il est facile de se rendre compte de la marche de la réaction et du moment où l'équilibre est atteint, en remarquant que le volume

(1) C. R. T., 158, 1914, p. 1502 et 1798.

d'acide chlorhydrique produit est le double de celui de l'hydrogène qui l'a formé, ainsi que le démontre l'équation.



Grâce à cette propriété de la réaction, on suit facilement l'augmentation de volume des gaz au cours des chauffes successives. Celle-ci peut être mesurée avec exactitude à la température ordinaire sans crainte de la rétrogradation de l'équilibre au cours du refroidissement, car la réaction inverse est très lente et sa vitesse sensiblement nulle au-dessous de 200° comme on l'a vérifié à maintes reprises. Le sel employé étant d'autre part rigoureusement anhydre et pur, exempt en particulier d'oxychlorure susceptible de former avec l'hydrogène de la vapeur d'eau qui dissoudrait l'acide chlorhydrique nouvellement formé en troublant la nature de l'équilibre. Il est dès lors possible par ce procédé, de déterminer directement l'équilibre par des mesures physiques sans extraction de gaz en vue de leur analyse, leur composition chimique étant connue à chaque instant par leur variation de volume et leur variation de pression.

Il a été possible ainsi d'exécuter quatre expériences à des pressions différentes pour une température donnée en employant le même tube et en y introduisant une quantité suffisante de chlorure de nickel; il suffit à chaque fois de recharger le tube en hydrogène pur.

Une fois l'équilibre obtenu, il faut mesurer la température θ , la pression et le volume. Or θ est donnée par le point d'ébullition du liquide employé à la chauffe, celui-ci étant disposé dans un ballon entourant la partie inférieure du tube siphon (*fig. 1*) renfermant le chlorure de nickel. Le col du ballon muni d'un tube abducteur dirigé verticalement, suffit entièrement à la condensation des vapeurs du liquide. La température θ de la réaction est ainsi maintenue constante, des expériences préliminaires ayant montré qu'elle était exacte sauf variations barométriques anormales à un degré près. La pression

d'équilibre p était mesurée au cathétomètre au $\frac{1}{10}$ mm près, au moment précis où l'équilibre était atteint. La proportion pour cent d'HCl formé x était déduite de l'augmentation de volume gazeux mesurée à loisir après refroidissement à partir du début de l'expérience.

Mise en marche d'une expérience.

a) Préparation du chlorure de nickel pur.

Le chlorure de nickel utilisé dans cette expérience est exempt de cobalt, fer, arsenic, son mode de préparation consiste dans l'obtention d'un chlorure de nickel ammoniacal $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ dont on chasse l'ammoniaque dans un courant d'HCl à 450° .

L'échantillon analysé a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Théorique
Poids de Ni (dosé électrolytiquement).	45,14	45,39
Poids de Cl (dosé par pesée),	54,67	54,61

Cet échantillon très pur ne renferme que des traces de chlorhydrate d'ammoniaque dont il est impossible de le débarrasser totalement (1) ainsi que l'ont montré Richards et Cushman dans la détermination du poids atomique du nickel.

b) Préparation de l'hydrogène.

On s'est servi tout d'abord d'hydrogène électrolytique relativement pur, fournissant à l'analyse 99 % d'hydrogène; on faisait passer un courant d'hydrogène, purifié par passage sur une colonne de cuivre suivie d'appareils desséchants dans le tube à expériences renfermant le chlorure de nickel durant une heure, puis on scellait au chalumeau. Par la suite, ayant constaté que ce dispositif ne permettait pas de dessécher d'une façon pratique le

(1) Proceedings of the american academy. A revision of the atomic Weight of nickel 34, 43 by Richards et Cushman.

tube à expérience des traces d'eau qu'il pouvait renfermer, on a préféré réunir le robinet du tube siphon (la petite branche étant scellée et renfermant NiCl_2) avec un appareil en verre à hydrogène permettant à la fois par l'intermédiaire d'une trompe à mercure de faire le vide dans le tube-siphon et d'autre part par un jeu de robinet d'envoyer de l'hydrogène pur dans celui-ci. La dessiccation du tube pouvait ainsi être obtenue d'une façon parfaite ce qui était indispensable à la bonne réussite de l'opération.

c) *Résultats d'expérience.*

1. — Vérification de l'équilibre statique du système



par la méthode des variations de volume

Données initiales. $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Poids de NiCl}_2 \text{ pur} & \dots\dots\dots 0^{\text{gr}}30 \\ \text{Volume d'hydrogène à } 0^{\circ} \text{ et } 76 & \dots\dots\dots 47^{\text{cc}}02 \\ \text{Température de la réaction.} & \dots\dots\dots \theta = 445^{\circ} \end{array} \right.$

Date	Pression dans le tube en mm.	Température	Temps	Pression atmosphé- rique
21 juillet.	577	29.1	0 ^h	765
	661	29.2	1 ^h	
	694.4	30.5	2 ^h	
	715	30.5	3 ^h	
	723	29.9	4 ^h	
	724	29.7	5 ^h	
	725.8	29.7	5 ^h 05	
	726.4	29.7	5 ^h 10	
	726.2	29.6	5 ^h 30	
				764.6

Arrêt de l'opération jusqu'au 22 juillet.

22 juillet. — Lectures à froid du tube avec cathétomètre avant la chauffe :

Ménisque mercuriel

dans le tube $22.86 \theta = 27^{\circ}8 \quad V_{\text{H}} = 86.85 - 3.75 \times 0.755 = 84^{\text{cc}}02$

Niveau du mercure

dans le verre $18.79 \text{ H} = 764 \quad V_{076} = 66^{\text{cc}}80$

Repère 0 24.91 $\text{C}^{\circ}/\text{o HCl} = 2 \frac{(66.80 - 47.02)}{66.82} = 59.2\%$

Pression d'équilibre $\text{H} = 726.2.$

L'expérience est poursuivie 5^h à 445° en voici les résultats :

Date	Pression dans le tube	Temps	Température	Pression atmosphérique
22 juillet.	727 6	5 ^h de chauffe	31°	764

Arrêt jusqu'au 23 juillet.

23 juillet. — Lectures à froid avant la nouvelle chauffe :

Ménisque mercuriel

dans le tube 28.620 = 29 5 $V_{076} = 66.60$

Niveau mercuriel .

dans le verre 18.79 H = 763.5

Repère 0 24.91 C °/o HCl = 58^{cc}7.

Expérience poursuivie 5^h à 445° le 23 juillet.

Résultats finaux.

Date	Pression dans le tube	Température	Temps	Pression atmosphérique
23 juillet.	724 9	30°5	5 ^h	763 5

Arrêt jusqu'au 24 juillet.

24 juillet. — Lectures à froid avant la nouvelle chauffe :

Ménisque mercuriel 28.84 $V_{076} = 66.54$

$\theta = 27^{\circ}$

Niveau mercuriel . 18.80

Repère 0 24.88 H = 761 C °/o HCl = 58^{cc}66.

Conclusion :

Au bout de 5^h de chauffe, 21 juillet, Equilibre en C°/o HCl = 59.2

Au bout de 10^h — 22 juillet, — = 58.7

Au bout de 15^h — 23 juillet, — = 58.66

On voit qu'aux erreurs près le pourcentage en HCl reste constant de la 5^e à la 15^e heure, l'équilibre est atteint et il n'y a pas de rétrogradation visible à froid de celui-ci. Pour toutes nos expériences et pour per-

mettre à la diffusion des gaz de se faire dans ces tubes, nous avons opéré durant 15 heures de chauffe s'échelonnant sur plusieurs jours.

Détermination des variations de concentrations moyennes des gaz H et HCl au cours de l'opération $NiCl^2 + H^2$ (21 juillet 1921).

DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE MOYENNE
DE LA PHASE GAZEUSE

Au début de l'expérience, à la température ambiante t , puis à la température d'ébullition du soufre t' , avant même que la réduction de $NiCl^2$ par H n'ait eu lieu, la même masse gazeuse d'hydrogène se trouve être portée de la température t , à la température θ , température moyenne du gaz enfermé dans le tube.

On peut donc écrire :

$V_{0.76} = \text{Vol du gaz initial}$

$$V_{0.76} = V \times \frac{H}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t}$$

en remplaçant par les valeurs numériques

on a
$$47^{cc,02}_{\text{vol à froid}} = 77,62 \times \frac{577}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t}$$

$V = \text{vol du gaz } V_0 \text{ porté à la température } t \text{ et à la pression } H.$
De cette équation, on tire $t = 69^{\circ},6$,

De même, à la fin de l'expérience, lorsque l'équilibre est atteint, les mêmes masses gazeuses H et HCl étant mesurées à chaud, puis à froid (On refroidit le tube en quelques minutes, on sait déjà qu'à froid, la vitesse de réaction est sensiblement nulle), on peut encore écrire :

$$66,80 = 88,4 \times \frac{726,4}{730} \times \frac{1}{1 + \alpha t} \text{ d'où } t = 71^{\circ},8$$

vol à froid vol à chaud

La variation de la température moyenne par heure pendant la durée de l'opération qui est de 5^h sera donc

$$\Delta_t = \frac{2.2}{5} = 0^{\circ},4.$$

Pour les deux autres opérations qui ont été faites à 1 et

2 jours d'intervalle, notre calcul serait à refaire d'après les données expérimentales.

Concentration des phases gazeuses. — Connaissant cette température moyenne à chaque instant, on peut en déduire par de simples lectures au cathétomètre, les volumes correspondants des gaz H et HCl et en déduire leurs concentrations et construire la courbe (fig. 1 bis). Les résultats trouvés étant consignés dans le tableau ci-dessous :

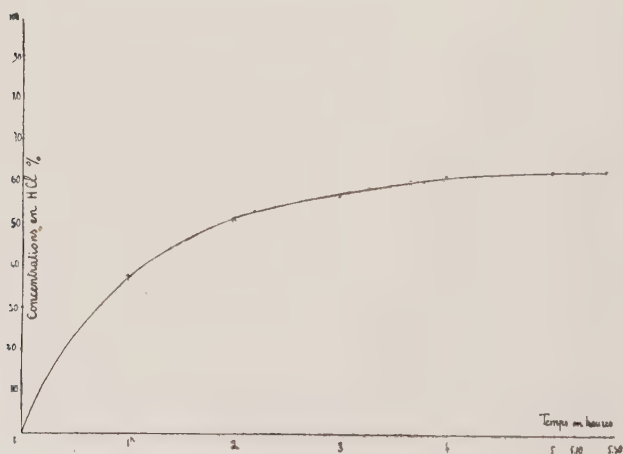
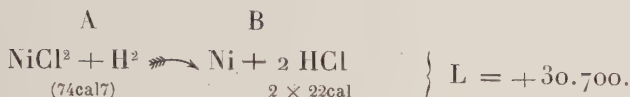


Fig. 1 bis.

Durée en heures	Volumes V_{H+HCl} des gaz H + HCl	Volumes $V_{0.76}$ des gaz H + HCl	Volume $V_{0.76}$ du gaz HCl	Concentration 0/0 du gaz HCl
0	77.6	47.02	0	0
1 ^h	83.69	57.98	$2(57.98 - 47.02) = 21.92$	$\frac{21.92}{57.98} = 37.8$
2 ^h	86.45	63.17	...	... = 51.13
3 ^h	87.6	65.42	...	... = 56.35
4 ^h	88.1	66.58	...	... = 58.7
5 ^h	88.38	66.78	...	... = 59.18
5 ^h 10	88.40	66.80	...	... = 59.20
5 ^h 30	88.39	66.79	...	... = 59.19

Détermination de la formule générale d'équilibre du système divariant.



C'est le cas le plus général où l'équilibre du système dépend de trois facteurs : pression, température et concentration avec la relation.

$$C = f(t, p)$$

Dans un tel système, la chaleur de réaction n'est plus constante, mais varie avec la température.

Elle s'exprime par une formule telle que

$$L = L_0 + aT + bT^2$$

où les coefficients a et b dépendant des chaleurs spécifiques moléculaires des corps réagissants restent à déterminer

Les données de $\left\{ \begin{array}{l} L = +30.700 \text{ cal (petites)} \\ T = 273 + 15 \end{array} \right.$ (Thomsen)
l'expérience sont

L étant pris avec le signe $+$ dans le sens de la flèche attendu qu'il y a une quantité de chaleur fournie au système de 30.700 pt. calories.

Dans le cas des gaz, la loi de Woestyn ne peut plus s'appliquer, les chaleurs spécifiques ne sont plus constantes comme les solides mais croissent avec la température.

Elles sont de la forme

$$(1) \quad C_t = L_t + B_t T$$

D'après cela, si l'on désigne par $\gamma_1 \dots \gamma_2 \dots \gamma_3 \dots \gamma_n$ les coefficients qui affectent les poids moléculaires.

$$\begin{array}{ll} \text{On a} & \gamma_1 = 1 \text{ (NiCl}_2\text{)} \\ & \gamma_2 = 1 \text{ (H}^2\text{)} \\ & \gamma_3 = 1 \text{ (Ni)} \\ & \gamma_4 = 2 \text{ (HCl).} \end{array}$$

Si $C_1, \dots, C_2, \dots, C_1, \dots, C'_2$ sont les chaleurs spécifiques des corps réagissants et C_3 la somme des chaleurs spécifiques des corps réagissants du deuxième membre de l'équation C_A la somme des chaleurs spécifiques des corps réagissants du premier membre de l'équation.

$$\begin{aligned} \text{On a} \quad C_B &= \gamma_3 C'_1 + \gamma_4 C'_2 \\ C_A &= \gamma_1 C_1 + \gamma_2 C_2 \end{aligned}$$

d'où

$$dQ = (C_B - C_A) dT = [(\gamma_3 C'_1 + \gamma_4 C'_2) - (\gamma_1 C_1 + \gamma_2 C_2)] dT$$

(dQ = augmentation de chaleur fournie de A en B)

$$\text{ou} \quad dL = \sum \gamma C_i dT.$$

Application à la détermination de la variation de L avec la température pour le système



A Solides. — La variation de la chaleur spécifique avec la température de NiCl^2 n'étant pas connue celle-ci fut déterminée par comparaison à l'aide des chlorures métalliques AgCl et PbCl^2 .

Résultats obtenus pour NiCl^2 .



$$\begin{aligned} a) \text{ (à l'aide de AgCl)} \quad & \widehat{6.22} + \widehat{13.96} = 20.18 \text{ à } 0^\circ \\ & 6.90 + 14.40 = 21.30 \text{ à } 300^\circ \end{aligned}$$

soit une variation de $\overline{1^{\text{cal}}.12}$ pour 300° .

$$\begin{aligned} b) \text{ (à l'aide de PbCl}^2) \quad & 6.22 + 12.02 = 18.24 \text{ à } 8^\circ \\ & 6.90 + 12.40 = 19.30 \text{ à } 300^\circ \end{aligned}$$

soit une variation de $\overline{1^{\text{cal}}.06}$ pour 300° .

B. Gaz. — La chaleur spécifique moléculaire étant de 6,5, on admet généralement que pour les gaz diatomiques, non condensés, la variation de la chaleur spécifique avec

la température est de $\frac{1.2}{1000}$ par degré

Application au système



{	{	Ni Cl ²	20.18
		H ²	6.5
		$\Sigma \gamma_1 C_1$	<u>26.68</u>
	{	Ni.	6.22
$2HCl$		<u>13</u>	
	$\Sigma \gamma_2 C_2$	<u>19.22</u>	

Somme des chaleurs spécifiques à 0° :

$$\Sigma \gamma C = 26.68 - 19.22 = 7.44.$$

{	{	Ni Cl ²	21.86
		H ²	7.04
		$\Sigma \gamma_1 C_1$	<u>28.90</u>
	{	Ni.	7.25
{		2HCl.	14.08
		$\Sigma \gamma_2 C_2$	<u>21.33</u>

Somme des chaleurs spécifiques à 450° :

$$\Sigma \gamma C = 28.90 - 21.33 = 7.56.$$

d'où

$$dL = \Sigma \gamma C dT = dT (7.56 - 7.44) = 0.12 \times 450 = 54 \text{ cal.}$$

La variation $\frac{dL}{L}$ est donc de $\frac{54}{30.700}$ ce qui est négligeable attendu que nos expériences n'ont pas ce degré de précision et que d'autre part notre formule est grandement simplifiée en admettant L constant pour toutes nos déterminations.

D'après cela nous adopterons comme formule interprétant le mieux nos expériences, la formule d'équilibre suivante

$$(1) \quad -\frac{1}{R} \int L \frac{dT}{T^2} + \log p + \log k = K$$

k = constante de Guldberg et Waage

K = constante d'équilibre du système.

La constante k est reliée à l'équation



$$\text{par la relation} \quad \frac{C_2^2}{C_1} = k$$

C_1 = Concentration en hydrogène %

C_2 = Concentration en HCl %

d'où $C_1 + C_2 = 100$

si l'on intègre l'équation en remplaçant L par sa valeur il vient

$$(2) \quad \frac{30.700}{4.571 T} + \log p + \log \frac{C_2^2}{C_1} = K.$$

Cette formule est absolument générale et permet de déterminer l'équilibre de concentration des phases gazeuses du système pour une température et une pression données connaissant la valeur de la constante K .

Détermination de la constante d'équilibre K .

La constante K a été déterminée par une expérience spécialement entreprise dans ce but et pour laquelle on a apporté le maximum de précautions possibles, la concentration en HCl % ayant été déterminée à l'aide des variations de volumes lorsque l'équilibre de la réaction était atteint, ainsi que le montrèrent plusieurs lectures cathétométriques, dont les résultats furent trouvés identiques à plusieurs heures d'intervalle. Dans ces conditions les données expérimentales sont les suivantes.

$$T = 273 + 445$$

$$C_2 = 60,4 \text{ en HCl } \%$$

$$P = 300^{\text{mm}} \text{ pression d'équilibre.}$$

En remplaçant dans l'équation (2) les lettres par les résultats expérimentaux trouvés il vient ;

$$(3) \quad \frac{30.700}{4.571 \times 718} + \log 300 + \log \frac{(60.4)^2}{39.6} = K = 11.28.$$

A d'autres températures en se servant des résultats trouvés on trouve pour K les valeurs suivantes :

$\theta = 395$	$p = 276 \text{ mm. } 7$	$C_{HCl} = 47.7 \text{ o/o}$	$K = 11.23$
$\theta = 340$	$p = 179 \text{ mm. } 7$	$C_{HCl} = 25.16 \text{ o/o}$	$K = 11.28$
$\theta = 310$	$p = 721 \text{ mm.}$	$C_{HCl} = 7.8 \text{ o/o}$	$K = 11.28$

Aux erreurs d'expériences près, K paraît constant ; sa variation en admettant $L = C^0$, n'atteint pas 1 % de sa valeur.

On a cherché à vérifier par l'analyse, à l'aide de prélèvements effectués lorsque l'équilibre est atteint, si les résultats étaient conformes à ceux trouvés par la méthode des variations de volume ce qui nous autoriserait alors à employer cette dernière.

Voici les résultats obtenus par réduction d'un chlorure de nickel neuf jusqu'au stade nickel, c'est-à-dire du chlorure mélangé de plus en plus de nickel, quatre opérations successives ayant été opérées dans le même tube à l'aide du dispositif indiqué (*fig. 1*).

1° P = 760 ^{mm} 1	C % = 62.5 HCl	K = 11.33
2° P = 588 ^{mm} 3	C % = 68.65 HCl	K = 11.37
3° P = 306 ^{mm} 6	C % = 78.5 HCl	K = 11.33
4° P = 197 ^{mm} 3	C % = 82.5 HCl	K = 11.36

Les résultats trouvés quoique légèrement supérieurs à ceux obtenus par la méthode des variations de volume sont du même ordre, ce qui nous autorise à adopter cette méthode pour nos déterminations. Celle-ci offre d'ailleurs l'avantage de nous renseigner à chaque moment sur le pourcentage, sur l'évolution de l'opération sans qu'il soit nécessaire de prélever jamais une partie de la phase gazeuse. Il nous est ainsi permis de renverser le système en changeant l'un des facteurs d'équilibre tout en conservant la somme des masses des constituants intacte et par conséquent de parcourir un cycle fermé.

Déterminations des courbes d'équilibre à température constante.

La surface d'équilibre a été déterminée par un réseau d'isothermes représentées chacune par l'équation $C=f(p)$. Chaque isotherme était déterminée par quatre expériences. Il fut ainsi entrepris quatre séries de quatre expériences pour les températures.

$$\theta = 310^{\circ}, \quad \theta' = 340^{\circ}, \quad \theta'' = 395^{\circ}, \quad \theta''' = 445^{\circ}$$

Si l'on opère à température fixe, l'équation (3) se simplifie. On a

$$\frac{L}{RT} + \log p + \log \frac{C_2}{C_1} = K$$

$$\text{or} \quad \frac{L}{RT} = C^{te} = A$$

$$\text{d'où} \quad \log p + \log \frac{C_2}{C_1} = K - A = C^{te}$$

ce qui est l'expression de la constante de Guldberg et Waage.

Il suffira donc de mesurer la pression totale de la réaction à l'équilibre et de déterminer les concentrations C_1 et C_2 par les variations de volume de la masse gazeuse au début et à la fin de la réaction.

Si V_0 = volume initial, V_1 = volume final

$$\text{on a} \quad C_{\text{HCl}} = \frac{2(V_1 - V_0)}{V_0} = \frac{2(N_k - N)}{N_k}$$

$N_k - N$ = augmentation du nombre des molécules au cours de la réaction.

En portant en abscisse les différentes valeurs de C_{HCl} et en ordonnées les pressions correspondantes, on obtiendra la courbe des variations de concentration des phases gazeuses HCl et H (*fig. 2*) en fonction de la pression, chaque isotherme séparant le plan en deux zones, la zone supérieure ou région de la phase gazeuse H et la zone inférieure ou région de la phase gazeuse HCl, ces résultats étant acquis pour une température donnée.

Les résultats expérimentaux trouvés sont consignés

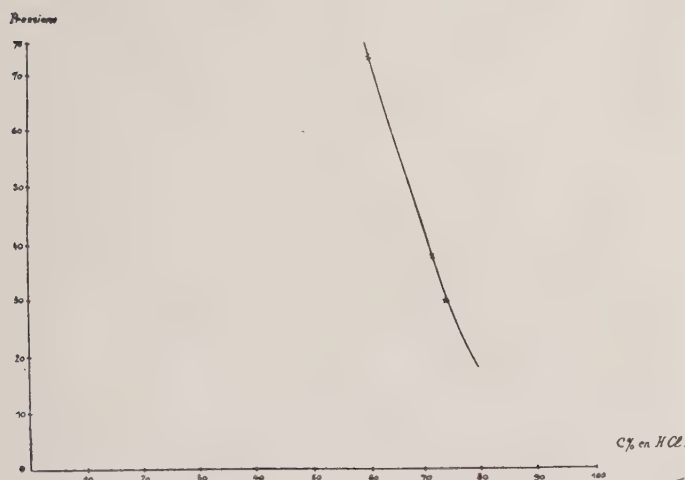


Fig. 2.

dans le tableau ci-dessous. On y a joint les valeurs calculées en admettant la constante $K = 11.28$.

310° (P. E du diphenylamine)			340° (P. E du phénanthrène)		
P	C ₂ trouvé	C ₂ calculé	P	C ₂ trouvé	C ₂ calculé
88.6	18.5	20.5	77.5	39.7	37.5
349.7	11.6	11.02	179 "	25.2	26.6
569.6	8.9	8.7	647.9	15.6	15.15
721.1	7.8	7.95	719.2	14.6	14.4

395° (P. E de la phenylnaphthylamine)			445° (P. E du soufre)		
P	C ₂ trouvé	C ₂ calculé	P	C ₂ trouvé	C ₂ calculé
45.9	65.5	65.5	300	74.4	74.4
277	47.7	49.6	370.7	71	71.3
512	37.9	39.8	379.2	72.2	71.1
670	34.2	35.8	730	60.4	60.25

En portant en abscisses les concentrations o/o en HCl et en ordonnées les pressions correspondantes, on obtient les courbes d'équilibres isothermes (*fig. 2*) et *fig. 3*) du système envisagé.

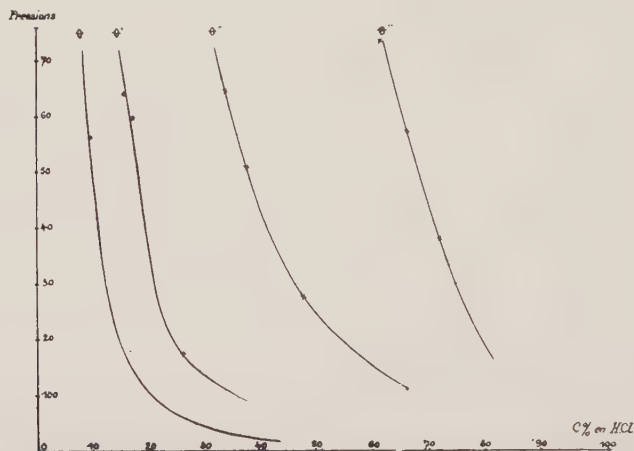


Fig. 3.

Un examen de ces tableaux montre que les résultats calculés par la formule d'équilibre sont très proches de ceux obtenus par l'expérience et qu'en conséquence la réaction étudiée vérifie bien les règles du déplacement d'équilibre, les écarts étant de l'ordre des erreurs d'expérience.

Détermination de la surface d'équilibre.

Elle résulte évidemment du réseau d'isothermes déterminées précédemment. On l'a représentée en admettant l'exactitude de la formule et en adoptant $K = 11.28$.

L'équation d'équilibre

$$\frac{L}{RT} + \log p + \log \frac{C_2}{C_1} = K$$

va permettre par sa résolution pour des pressions p déterminées, de situer la surface d'équilibre du système envisagé en fonction des trois coordonnées cartésiennes, pressions

températures et concentrations. On a pris comme températures la valeur

$$\theta_1 = 310^\circ, \quad \theta_2 = 340^\circ, \quad \theta_3 = 395^\circ, \quad \theta_4 = 445^\circ,$$

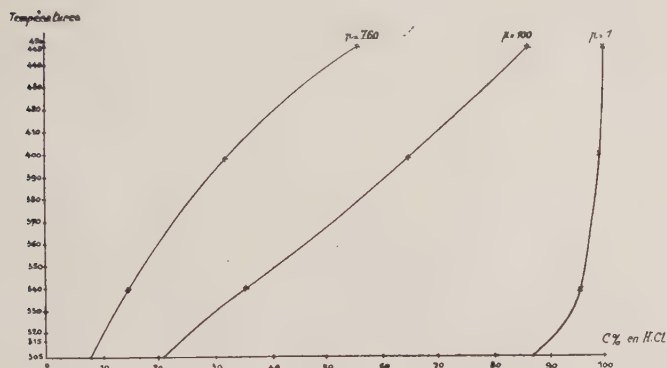


Fig. 4.

il ne restera plus qu'à calculer les concentrations correspondantes pour des pressions constantes.

$$p = 760^{\text{mm}}, \quad p' = 100^{\text{mm}}, \quad p'' = 1^{\text{mm}},$$

ce qui nous donne les lignes d'intersection de la surface d'équilibre avec les trois plans des trois pressions précédentes (fig. 4 et 5).

Les valeurs trouvées sont les suivantes :

$p = 760^{\text{mm}}$	θ	C_2
»	310°	9.01
»	340°	15.2
»	395°	34.2
»	445°	59.4

$p = 100^{\text{mm}}$	θ	C_2
»	310°	20.06
»	340°	34.05
»	395°	66.6
»	445°	86.55

$p = 1^{\text{mm}}$	θ	C_2
»	310°	83
»	340°	94.6
»	395°	99.5
»	445°	99.9

A l'aide de ces données, on a construit une perspective de cette surface à l'intérieur d'un cube où les quatre courbes isothermes sont indiquées par des flèches (fig. 5) et raccordées entre elles par les trois courbes à pressions égales correspondant aux trois plans

$$p = 760^{\text{mm}}, \quad p' = 100^{\text{mm}}, \quad p'' = 1^{\text{mm}}.$$

Cette surface convexe représente la zone de séparation dans l'espace des deux phases gazeuses H et HCl, en fonc-

tion de la température, de la pression et de la concentration, à la droite de la surface se trouve la phase de

Surface d'équilibre.

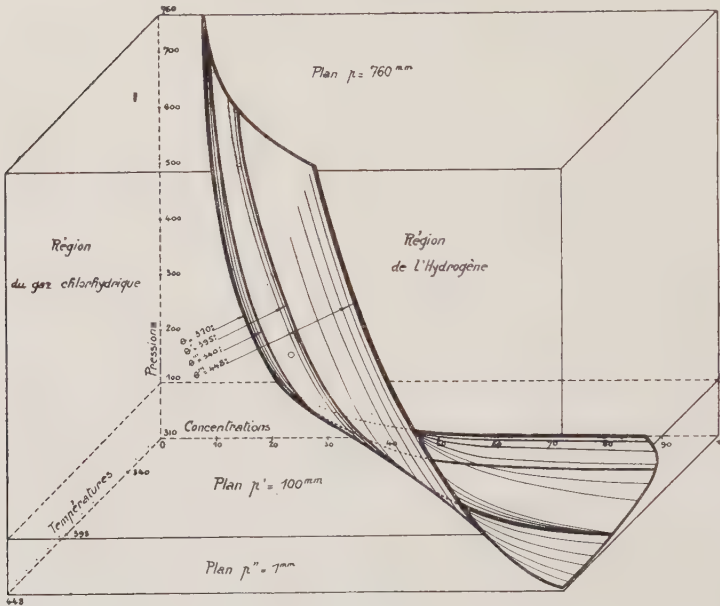


Fig. 5.

l'hydrogène en équilibre avec la phase gaz HCl située à gauche. Il est dès lors très facile à l'aide de ce schéma de déterminer pour un facteur d'équilibre donné du système envisagé, les deux autres par une simple construction géométrique.

Au cours de ces expériences, il n'a jamais été constaté la formation d'un produit analogue à un chlorhydrate de chlorure signalé par Schutzenberger (1) dans l'action de l'hydrogène sur le chlorure de nickel à haute température. Il est vrai que ces déterminations d'équilibre ont été faites à plus basses températures, entre 300 et 450°, mais d'un autre côté, Richards et Cushman (2) dans la déter-

(1) Schutzenberger, C. R., 27 juillet 1891.

(2) Proceedings of the American society, t. 33 et t. 34, n° 13 by, W. Richards et Cushman.

mination du poids atomique du nickel, en partant du chlorure de nickel, supposent que le corps volatil cité par cet auteur n'était dû en réalité qu'à une simple volatilisation par entraînement gazeux du chlorure de nickel à haute température.

Reversibilité du système

Dans le but de vérifier si la réversibilité du système est complète et s'il n'y avait pas de faux équilibre pour une température ou une pression donnée, on s'est adressé à un système en équilibre à 445°, renfermant donc une quantité de chlorure de nickel en grande partie réduit à l'état de nickel. Grâce à la méthode des variations de volume et par le dispositif représenté (*fig. 1*), il a été possible de suivre pas à pas l'évolution du phénomène en abaissant successivement la température de la réaction à 395°, 340°, 310° et 209°. La pression au début étant de 300^{mm} et la teneur en HCl de 74,4 %. Par l'abaissement de la température, on devait obtenir de nouveaux équilibres par rétrogradation, c'est-à-dire par action de HCl sur le Ni réduit de son chlorure. Or, on a constaté qu'indépendamment de la diffusion entre les gaz qui dans un tube siphon s'opère en quelques heures (3 heures environ), les temps nécessaires pour obtenir ces nouveaux équilibres sont notablement plus longs que dans le sens de la réduction et cela d'autant plus que la température est plus basse. Cependant, en prolongeant suffisamment l'expérience, on parvient aux mêmes équilibres que dans le sens direct.

Les résultats ont été concluants jusque vers 310°, à partir de cette température et pour les températures plus basses, la vitesse devient très faible, les temps de réaction étant notablement plus longs que ceux mis pour la diffusion complète des gaz, la durée de chauffe ayant été d'environ un mois.

En voici les résultats consignés dans les tableaux suivants.

CYCLE

Volume initial en hydrogène. 11^{cc}15

Variation de la pression atmosphérique 760-771^{mm}.

Degré	Date	Heure	Niveau du ménisque mercuriel	Pression d'équilibre	Concentration % en HCl correspondantes
15°	17 octobre 1921		76.36		0
↓					
41.5°	18 octobre 1921	lectures à l'équilibre { 5 ^h 64.57 5 ^h 30 64.39 5 ^h 45 64.40 5 ^h 50 64.46 6 ^h 64.44		300	
20°1	19 octobre 1921		68.55		$\frac{2(17.76-11.15)}{17.76} = 74.4$
↓					
39.5°	19 octobre 1921	2 ^h 18 66.35 2 ^h 28 67.42 3 ^h 68.17 4 ^h 68.40 6 ^h 45 68.91		252	
21°2	20 octobre 1921		70.66		55.1
↓					Equilibre non atteint
39.5°		10 ^h 69.30 11 ^h 69.80 12 ^h 70.09 1 ^h 70.43 2 ^h 70.53 3 ^h 70.70 4 ^h 70.64 5 ^h 70.71 6 ^h 70.68		235	
20°6	21 octobre 1921		71.91		49.7
↓					Equilibre atteint
34.0°	21 octobre 1921	1 ^h 71.74 2 ^h 72.52 3 ^h 72.65 4 ^h 73.52 5 ^h 73.62			
34.0°	22 octobre 1921	4 ^h 73.79 5 ^h 73.85 6 ^h 73.77		209	
13°2	23 octobre 1921		74.71		26.4
					Equilibre non atteint

ERMÉ

système en équilibre à 445° : $\left\{ \begin{array}{l} C_{\text{HCl}} = 74.4\% \\ P = 200^{\text{mm}} \end{array} \right.$
 retour à : $\left\{ \begin{array}{l} C_{\text{HCl}} = 73\% \\ P = 200^{\text{mm}} \end{array} \right.$

Temp.	Date	Heure	Niveau du ménisque mercurel	Pression d'équilibre	Concentration % en HCl correspondante
27°	23 octobre 1921	3 ^h 4 ^h 5 ^h 6 ^h	73.89 73.88 73.92 73.89		
27°	24 octobre 1921		73.97	208	26.1 Equilibre sensiblement atteint
27°	25 octobre 1921		73.76		
27°	26 octobre 1921		73.80		
27°	27 octobre 1921		74.02		
27°	28 octobre 1921		74.25		
27°	29 octobre 1921		74.25	200	$\frac{2(12.33 - 11.15)}{12.33} = 19.1$
27°	30 octobre 1921		74.65		
27°	31 octobre 1921		74.91		
27°	3 nov. 1921		74.90		
27°	4 nov. 1921		74.10		18.3
Total 100° de chauffe et l'équilibre non atteint, car $C_{\text{HCl}} = 14.4\%$.					
27°	6 nov. 1921				
27°	9 nov. 1921		74.50	184	$\frac{2(12.15 - 11.15)}{12.15} = 16.4$
Total 100° de chauffe et l'équilibre non atteint, car $C_{\text{HCl}} = 16.4\%$.					
29°	10 nov. 1921	2 ^h 3 ^h 4 ^h 5 ^h 6 ^h	65.64 65.68 64.64 64.58 64.74		
29°	11 nov. 1921		64.12	200	7.3

La détermination des équilibres successifs ont tous été effectués à froid, l'équilibre ne s'inversant pas ainsi comme nous l'avons vérifié à maintes reprises.

D'après ces expériences, on voit que l'action d'HCl sur le nickel réduit de son chlorure est extrêmement lente, alors que le retour dans le sens direct obtenu en portant le tube de 209 à 445° est très rapide; quelques heures seulement. A 310° la valeur trouvée est notablement plus forte et à 209° la divergence s'accuse très grande, tout se passant comme si HCl n'attaquait plus Ni réduit à cette dernière température; la raison pourrait en être trouvée dans la forme spéciale que prend le nickel réduit à haute température où il se présente vu au microscope sous forme de masses parallélipipédiques relativement grosses diminuant sa surface d'attaque. Si l'on prépare au contraire du nickel très divisé par réduction de l'oxyde à basse température (L'oxyde choisi a été $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtenu par action de $\text{NiCl}_2 + \text{KOH}$ et eau de brome, la réduction ayant lieu dans l'appareil même avec de l'hydrogène durant une chauffe de 1.000^h), On constate que la vitesse de chloruration devient très rapide en rapport avec la diffusion des gaz.

Déjà, à 100°, ce nickel ainsi préparé réagit sur l'HCl sec; au bout de quelques heures, l'atmosphère d'acide chlorhydrique est remplacée par une atmosphère d'hydrogène, ainsi qu'un prélèvement de gaz suivi d'une analyse eudiométrique nous l'a démontré.

Il est donc permis de conclure que le mode de préparation du nickel réduit influe beaucoup sur la vitesse de réaction de ce métal vis-à-vis des gaz, la diffusion des gaz dans ce tube n'étant pas suffisante à expliquer la différence notable de vitesse existant entre le nickel réduit du chlorure à 445° qui ne réagit déjà plus sur HCl même après cinq jours de chauffe à 200° et le nickel réduit de l'oxyde qui à cette température réagit avec HCl en quelques heures.

En somme dans les limites étudiées, l'équilibre



est déterminé avec exactitude par la formule en prenant
 $K = 11.28$

Les concentrations à l'équilibre sont les mêmes, quelque
soit le sens de la réaction.

CHAPITRE II

Etude de l'équilibre de réduction du chlorure de cobalt par l'hydrogène.

L'étude de l'équilibre du chlorure de nickel à l'aide du dispositif indiqué précédemment ayant fourni des résultats satisfaisants, il semblait assez logique d'appliquer la même méthode à l'étude parallèle du chlorure de cobalt, sel si voisin chimiquement du premier. Les premiers essais entrepris dans cette voie ne furent pas couronnés de succès et se montrèrent même des plus décourageants.

Les augmentations de volumes observées et normalement dues à la réaction étaient assez inférieures à ceux que l'on était en droit d'attendre par cette méthode. Le phénomène était d'ailleurs compliqué par le fait que l'augmentation de la masse gazeuse au début était assez rapidement suivie d'une diminution de volume très nette dont les variations étaient repérées par des visées cathétométriques successives de l'ascension progressive du ménisque mercuriel dans le tube. Si, d'un autre côté, on introduisait par la partie inférieure du tube une certaine quantité d'eau, celle-ci, par son ascension, venait recouvrir le ménisque mercuriel et provoquait aussitôt une diminution considérable de volume gazeux par dissolution d'HCl indiquant ainsi que la réaction avait eu lieu. Il était de toute nécessité de déterminer très exactement les raisons de cette anomalie. Une des premières raisons à invoquer était la possibilité de traces d'oxychlorure souillant le sel employé et formées au cours de sa préparation. Cette impureté faussant les

résultats au cours de la réaction de réduction, par formation de vapeur d'eau et dissolution consécutive du gaz chlorhydrique provenant de la réaction.

Pour éliminer cette cause d'erreur, un supplément de précautions s'imposait donc. A cet effet du chlorure de cobalt anhydre fut placé dans un tube-siphon bien desséché et rempli de gaz chlorhydrique sec.

En chauffant plusieurs heures à 450° l'oxyde de cobalt se trouvant à l'état d'impureté était rechloruré, tandis que la vapeur d'eau formée était extraite du tube en faisant le vide à l'aide d'une trompe à mercure munie d'une colonne à P_2O_5 et fixée sur le robinet de ce dernier. Dans ces conditions, il était permis de supposer qu'en introduisant ensuite à froid, dans le tube, de l'hydrogène pur et sec, il y aurait chance d'obtenir des résultats aussi satisfaisants que ceux fournis par le chlorure de nickel ; en réalité il n'en fut rien.

Comme les résultats obtenus étaient très différents, d'une expérience à l'autre sans liaison entre eux, il était fort peu vraisemblable de supposer la formation d'un corps secondaire qui aurait eu d'après cela des constantes chimiques bien définies. D'un autre côté la dessiccation du tube-siphon ayant été beaucoup mieux assurée que pour les expériences au chlorure de nickel, il fallait en chercher la raison ailleurs.

C'est alors que l'extrême vitesse d'hydratation superficielle du sel de cobalt anhydre beaucoup plus grande que celle du sel de nickel, nous fit penser que la cause d'erreur devait provenir de ce fait. Pour nous en assurer, le vide plusieurs fois répété fut opéré dans le tube-siphon en envoyant à chaque reprise du gaz hydrogène sec (*voir appareil fig. 11*), passant auparavant sur une longue colonne de P_2O_5 . A chaque opération du vide, le chlorure de cobalt était chauffé à 300° pour le déshydrater totalement ainsi que toute la longueur du tube de façon à obtenir la dessiccation complète de l'appareil, le sel anhydre étant en effet un énergique déshydratant à froid

de toute l'atmosphère du tube (voir calorimétrie, la dissolution du bromure de cobalt dans l'eau). En prenant tous ces soins lesquels exigeaient une durée minima de 24 heures, nous avons refait une expérience de réduction avec de l'hydrogène sec. Les mesures successives de l'évolution de la réaction étant déterminées par la méthode des variations de volume : les résultats furent ensuite vérifiés par un prélèvement de la phase gazeuse à l'équilibre.

En voici les résultats consignés ci-dessous :

Poids du chlorure de cobalt	= 0 ^g 427
Volume du petit tube à chlorure de cobalt	= 1 ^{cc}
Volume du tube-siphon	= 117 ^{cc} 50
Volume du gaz hydrogène au début	= 68 ^{cc} 46

Pression atmosphérique H = 767,3.

Date	Température de chauffe	Temps	Niveau du mercure
9 juin 1923	θ = 445°	4 ^h 085	37 ^{cm} 81
		4 ^h 10	37 ^{cm} 51
		4 ^h 15	36 ^{cm} 92
		4 ^h 20	36 ^{cm} 52
		4 ^h 25	36 ^{cm} 16
		4 ^h 35	35 ^{cm} 72
		4 ^h 50	34 ^{cm} 98
		5 ^h 10	34 ^{cm} 36
		5 ^h 15	34 ^{cm} 27
		6 ^h 15	32 ^{cm} 74
		7 ^h 085	31 ^{cm} 39
11 juin 1923	18.8		36 ^{cm} 38

Vol de la phase gazeuse à 0,76 = 78^{cc}37.

$$G\% \text{ HCl} = 2 \frac{(78.37 - 68.46)}{78.37} = 25,29$$

L'équilibre après 3 heures n'étant pas atteint, une nouvelle chauffe à 445° fut opérée le 11 juin.

$$H = 767.6$$

Date	Température de chauffe	Temps	Niveau mercuriel
11 juin	445°	2 ^h 20	33.98
		2 ^h 21	33.80
		2 ^h 23	33.56
		2 ^h 25	33.39
		2 ^h 30	33.09
		2 ^h 55	32.56
		3 ^h 15	32.32
		4 ^h	31.81
		4 ^h 20	31.81
		6 ^h 20	31.42
		8 ^h 20	31.24
12 juin	20°4	2 ^h	34.89

Volume de la phase gazeuse $V_{0.76} = 80^{cc}64$

$$C \text{ } \% \text{ HCl} = 30^{cc}20$$

D'après la lecture de la variation de hauteur du ménisque mercuriel pour la température d'ébullition du soufre, l'équilibre semble sensiblement atteint, cependant pour obtenir l'équilibre total, une nouvelle chauffe à 445° fut opérée.

Date	Température de chauffe	Temps	Niveau mercuriel
12 juin . .	445°	2 ^h 32	32.34
		2 ^h 35	32.16
		2 ^h 45	31.88
		2 ^h 50	31.95
		3 ^h	31.88
		3 ^h 20	31.82
		5 ^h 02	31.39
		6 ^h 02	31.38
13 juin . .	17°3	2 ^h	34.86

Volume de la phase gazeuse $V_{0.76} = 80^{cc}76$

$$\text{HCl } \% = 30.46.$$

Pression d'équilibre $H = 640^{mm}$.

Par un jeu de robinets appropriés, on effectue le vide dans le tube réservoir, ce qui permet ensuite de prélever dans le tube siphon une partie aliquote de la phase gazeuse à analyser à la température même de la réaction, lorsque l'équilibre est atteint. Des mesures cathétométriques du niveau mercuriel de ce tube, exécutées avant et après l'extraction du gaz, donneront successivement la pression d'équilibre du système envisagé et la pression de la masse gazeuse lors de son prélèvement. A l'aide de cette dernière donnée, ayant en plus la température et le volume du tube réservoir on aura toutes les indications nécessaires pour la détermination V_{76} de la masse gazeuse prélevée,

(Le mode de chauffage adopté était identique à celui utilisé dans l'étude du chlorure de nickel).

Il ne reste plus qu'à effectuer l'analyse chimique de cette dernière. A cet effet on peut opérer par deux méthodes différentes :

- a) Par volumétrie;
- b) Par titrimétrie.

a) **Par volumétrie.**

Cette méthode consiste essentiellement à ouvrir le tube réservoir sur de l'eau bouillie pour dissoudre HCl . Le volume d'hydrogène étant déduit par différence entre le volume total du gaz prélevé moins le volume correspondant au poids d'eau rentré.

Le volume du gaz chlorhydrique s'obtenant par différence entre le volume d'hydrogène calculé et le volume gazeux total.

b) **Par titrimétrie.**

Après avoir absorbé l'eau comme précédemment dans le tube réservoir, on fait écouler celle-ci dans un vase de bohème et on titre l'acide chlorhydrique qu'elle contient par un titrage alcalimétrique à l'aide d'une solution de soude $\frac{N}{50}$. En convertissant le poids d' HCl trouvé en

volume gazeux à 0° et 76^{mm} . On aura par soustraction du volume gazeux total le volume d'hydrogène restant.

Dans la première méthode et pour des prélèvements opérés sous faibles pressions ne comportant qu'une masse gazeuse très restreinte et une proportion d'hydrogène très faible (quelques centimètres cubes seulement), l'eau bouillie introduite dans le tube réservoir expulsait néanmoins sous cette grande dépression quelques bulles gazeuses augmentant et faussant d'autant le volume gazeux d'hydrogène connue par différence. Par contre, la méthode par titrimétrie déterminant le volume d'hydrogène par différence entre le volume total du tube jaugé et celui d'HCl connu par un dosage à l'aide d'une liqueur alcaline n'était pas affectée de cette cause d'erreur. On conçoit aussitôt que la précision de cette méthode nécessitait l'emploi d'hydrogène essentiellement pur, les impuretés de ce dernier étant susceptibles de se concentrer dans le volume gazeux restant. C'est pour cette raison que le remplissage des tubes à expérience d'hydrogène préparé au laboratoire, s'est effectué avec toute la rigueur possible, pour éviter d'une part la présence de vapeur d'eau et d'autre part A celle de gaz étrangers comme l'azote ou l'oxygène.

Préparation de l'hydrogène pur.

L'appareil employé est celui indiqué (*fig. 11*) dans l'étude cinétique des gaz, chapitre 6. L'hydrogène était obtenu à l'aide d'un appareil à dégagement C, renfermant de l'acide sulfurique et du zinc chimiquement purs, exempts d'arsenic et suivi d'un tube en U, L renfermant de la ponce sulfurique, puis d'un tube horizontal K' d'un mètre de long, rempli de billes de verre noyées dans de l'anhydride phosphorique. D'autre part tout ce dispositif était relié à une trompe à mercure permettant de faire le

vide préalable dans tout l'appareil. A l'aide de ces précautions on pouvait espérer obtenir de l'hydrogène pur et sec; on a vérifié par un dosage précis qu'il en était bien ainsi.

Dosage de l'hydrogène.

Il a été effectué par réaction de l'hydrogène (1) sur AgOH à 100°. L'équation étant la suivante



Un tube siphon sans robinet fut vidé d'air à l'aide d'une trompe à mercure, et rempli d'hydrogène obtenu par l'appareil producteur C, puis parcouru par un courant de ce même gaz (*fig. 11*). De l'hydrate d'argent placé dans un petit tube ayant été glissé dans la petite branche du tube siphon, celle-ci fût ensuite scellée à son extrémité puis redressée de façon à pouvoir la chauffer avec l'hydrate d'argent au bain-marie bouillant. La grande branche reposait sur un verre rempli de mercure.

D'après cela, les résultats d'expériences obtenus furent les suivants :

Pression initiale du gaz	583 ^{mm}
Pression finale du gaz	13 ^{mm} ,6
Température du tube	15°8
Tension de la vapeur d'eau à (15°8)	13 ^{mm} ,4

L'impureté de l'hydrogène était de l'ordre de 1/2000.

La pression résiduelle du tube était sensiblement celle de la tension de la vapeur d'eau produite; l'hydrogène ainsi préparé était pratiquement pur et en conséquence nous permettait de considérer tous les équilibres obtenus comme dus à l'hydrogène seul et dans le cas du cobalt nous permettait de calculer ce gaz par différence dans les expériences titrimétriques indiquées plus haut.

(1) Colson, 5 février 1900.

Préparation du chlorure de cobalt.

Il fut obtenu en partant du chlorure de chloropentamine cobaltique que l'on calcine ensuite à l'air. Il fut après purifié de toutes traces d'oxychlorures en le chauffant à 450° dans un courant d'HCl sec.

En voici les résultats d'analyse.

Dosage du chlore (AgCl)	Théorique	54,61 %
	Trouvé	54,39 %
Dosage du cobalt (électrolytique)	Théorique	45,39 %
	Trouvé	45,29 %

Résultats d'expériences.

La purification des matériaux d'étude ayant été ainsi poussée à l'extrême, d'autre part la méthode pour l'analyse des gaz par titrimétrie mise au point, une série d'expériences fut entreprise en vue de la détermination de l'équilibre de réduction du système.



Voici, à titre d'exemple, les résultats numériques d'une expérience :

Température de chauffe	Pression d'équilibre au prélèvement	Pression du gaz prélevé	Température du gaz prélevé	Volume du tube réservoir	Volume du gaz prélevé à 0-76°	Volume d'HCl par titrimétrie	Concentration en HCl %
$\theta = 445^\circ$	672 ^{mm} 9	464 ^{mm} 4	23°1	58 ^{cc} 52	39 ^{cc} 16	10 ^{cc} 66	27 4

Les différentes valeurs trouvées à température constante pour des pressions variables sont les suivantes :

$\theta = 445^\circ$	$p = 672^{\text{mm}},9$	C o/o HCl = 27,4
(1)	$p = 656^{\text{mm}},5$	C o/o HCl = 28,6
(2)	$p = 522^{\text{mm}},5$	C o/o HCl = 31,5
(3)	$p = 475^{\text{mm}},2$	C o/o HCl = 32,1
(4)	$p = 340^{\text{mm}}$	C o/o HCl = 42,2

En portant en abscisses les concentrations en HCl o/o et en ordonnées les pressions d'équilibre, on obtient la courbe représentative de l'équilibre de réduction de ce système pour la température de 445° (fig. 6). Si l'on com-

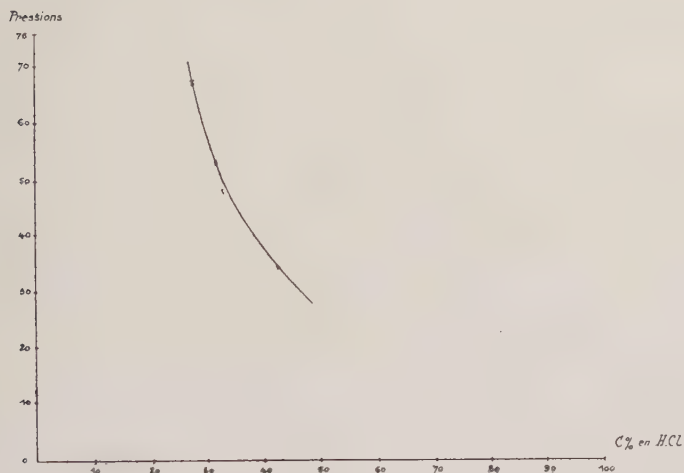


Fig. 6.

pare ces résultats avec ceux de NiCl^2 obtenus à la même température on voit que la teneur en HCl pour ce dernier sel est beaucoup plus élevée que pour CoCl^3 , ce qui serait en rapport avec la chaleur de formation de CoCl^2 ($74^{\text{cal}},7$) plus élevée que celle de NiCl^2 ($72^{\text{cal}},7$).

Détermination de la constante d'équilibre K.

Si l'on applique au chlorure de cobalt la même équation d'équilibre que, pour le chlorure de nickel en prenant comme chaleur de réaction $L = 32.700$ et en considérant L constant dans nos réactions, sa variation avec la température étant négligeable par rapport aux erreurs d'expériences,

On obtient les équations d'équilibres suivantes.

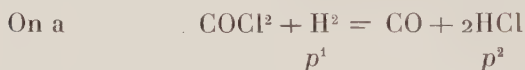
$$(1) \quad \frac{32.000}{4.571 \times 718} + \log \frac{656.5}{760} + \log \frac{(28.6)^2}{71.4} = K = 10.91$$

$$(2) \quad \frac{32.000}{4.571 \times 718} + \log \frac{522.3}{760} + \log \frac{(31.5)^2}{68.5} = K = 10.91$$

$$(3) \quad \frac{32.000}{4.571 \times 718} + \log \frac{475.2}{760} + \log \frac{(32.1)^2}{67.9} = K = 10.89$$

Les valeurs de la constante d'équilibre K sont très sensiblement les mêmes si l'on adopte $K = 10.90$ comme valeur moyenne, on voit qu'elle est très peu inférieure à celle de NiCl_2 où $K = 11.28$.

La constante de Guldberg et Waage pour $\theta = 445^\circ$ donne des valeurs assez satisfaisantes.



$$\text{ou} \quad \frac{p_2^2}{p^1} = K \quad \text{avec} \quad P = p_1 + p_2$$

$$P \left\{ \begin{array}{l} 656.5 \\ 522.3 \\ 475.2 \end{array} \right. \quad \text{d'où} \quad k \begin{array}{l} < 75.3 \\ < 75.8 \\ < 72.2 \end{array}$$

La troisième valeur est un peu faible, ceci tient à ce que l'analyse des gaz prélevés a été faite à l'aide de la première méthode (volumétrie) qui donne, ainsi que nous l'avions fait remarquer, des valeurs trop fortes en hydrogène.

Il n'a pas été entrepris d'autres déterminations à d'autres températures, la vérification complète de la formule ayant été faite sur le chlorure de nickel.

CHAPITRE III

Etude de l'équilibre de réduction du bromure de nickel par l'hydrogène.

La réduction du bromure de nickel par l'hydrogène ne s'effectuant pratiquement pas au dessous de 445° , les déterminations de l'équilibre de ce sel avec l'hydrogène ont été faites à cette température et pour une autre beaucoup plus élevée, soit 575° . Cette dernière température a nécessité l'emploi d'un four électrique, aucune substance organique ne possédant un point d'ébullition aussi élevé.

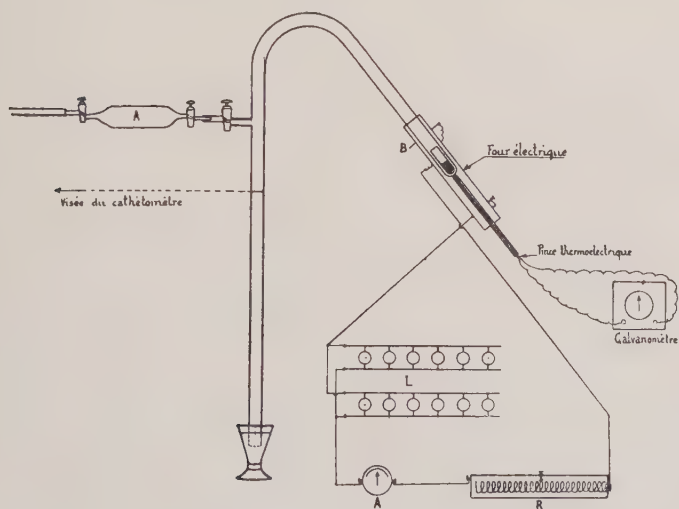


Fig. 7.

Le dispositif de l'appareil utilisé est celui représenté (*fig. 7*) ; il consiste dans l'emploi d'un tube siphon comme

dans les expériences précédentes, renfermant dans la partie inférieure de la petite branche la substance à étudier, soit le bromure de nickel disposé dans un petit tube B, le tout étant chauffé au four électrique. L'obtention et la régularisation de la température étaient obtenues à l'aide d'une résistance en série R et d'une résistance à lampe L en dérivation. La température était mesurée d'autre part à l'aide d'un couple thermo-électrique placé dans un tube de quartz au contact de la pointe du tube à réaction et relié d'autre part à un galvanomètre gradué en $\frac{1}{10}$ millivolts. La méthode d'analyse par prélèvements gazeux a été maintenue. L'hydrogène employé à la réduction a été obtenu à l'aide de l'appareil générateur C (*fig. 11*) quant au bromure de nickel des soins spéciaux ont été apportés à sa préparation.

Préparation du bromure de nickel.

La nécessité d'obtenir un bromure de nickel pur (1),

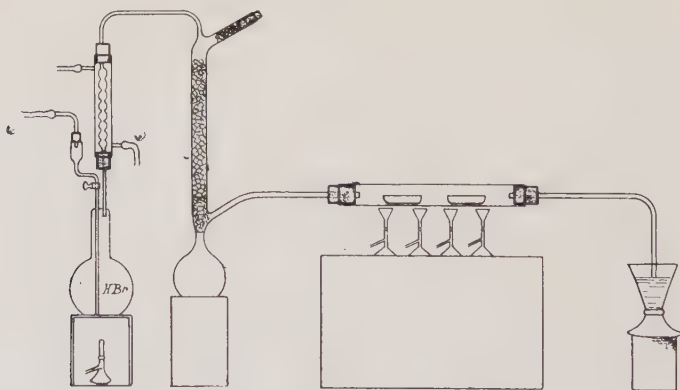


Fig. 8.

exempt de métaux et d'halogènes étrangers, ainsi que

(1) Je ne saurais trop insister sur ce point, car l'obtention d'un bromure contenant des traces de chlorures, nous fit chercher durant un mois, la raison du pourcentage trop élevé du gaz acide dans cet équilibre. La réduction du chlorure plus facile l'emportant sur celle du bromure.

d'oxybromures s'imposait. Pour parvenir à ce but, l'appareil suivant fut employé (*fig. 8*). Pour éviter tout dégagement possible d'hydrogène phosphoré au cours de la préparation de l'acide bromhydrique on s'est servi d'une solution d'acide bromhydrique très pure et très concentrée. Enfin pour chasser l'air susceptible de décomposer cet acide à 500°, tout l'appareil producteur de ce gaz fut construit en verre pyrex soudé, ce qui permit d'établir un vide préalable partiel dans l'appareil. Le gaz bromhydrique provenant de la solution légèrement chauffée traverse un petit réfrigérant à boule, puis une colonne de bromure de calcium fondu; de là il se rend dans un tube de porcelaine contenant des nacelles remplies de chlorure de nickel pur chauffées vers 500°, l'excès du gaz se dissolvant dans une solution de potasse disposée dans un verre à la sortie du tube.

Sous l'action du gaz bromhydrique et à 500°, l'acide chlorhydrique est totalement déplacé, tandis que le chlorure se transforme en bromure. Le courant gazeux fut prolongé à deux reprises pendant 4 heures chacune, sur le bromure de nickel à chaud puis laissé à refroidir dans le tube de porcelaine. Le sel fut ensuite rapidement extrait pour éviter son hydratation (très rapide dans le cas du bromure de cobalt) et placé dans le vide 24 heures en présence de potasse en plaques avant d'être renfermé dans un tube très sec, puis scellé.

L'appareil de la figure 8 permet d'introduire très facilement la solution bromhydrique dans le ballon à l'aide d'un tube à entonnoir et de se vider aussi aisément par l'intermédiaire d'une trompe à eau. Grâce à ce dispositif, on est à l'abri des vapeurs incommodes de brome et son maniement en est relativement aisé.

Résultats d'analyse.

Brome Ag Br ²)	théorique	73.16 %
	dosé	73.12 %
Nickel (électrolytique)	théorique	26.84 %
	dosé	26.62 %

Le bromure de nickel obtenu était exempt de phosphore et de cobalt du fait que le chlorure de cobalt employé à sa préparation était très pur ; il se présente sous forme de paillettes bronzées.

Déterminations de l'équilibre de réduction du bromure de nickel par l'hydrogène.

L'étude du bromure de nickel exige des soins tout à fait spéciaux. Tout d'abord son hydratation possible nécessite une dessiccation très poussée du tube à expérience, de plus tout bromure exige un vide très grand dans l'appareil pour éviter les traces d'air qu'il peut renfermer et qu'il n'abandonne d'ailleurs que chauffé dans ces conditions à 300° , cette précaution est indispensable, si l'on ne veut pas décomposer ultérieurement l'acide bromhydrique formé au cours de la réaction (575°). Enfin ce dernier attaque très facilement la surface du ménisque mercuriel du tube à réaction. Le mercure a été protégé contre cette attaque par une légère couche d'huile de vaseline bouillie ; grâce à cette dernière précaution il est possible d'opérer dans les mêmes conditions qu'avec les chlorures.

Toutes ces expériences ont été exécutées comme précédemment dans du verre pyrex. Ce dernier pouvant supporter des températures de 600° sans s'attaquer ni se déformer.

Les expériences ayant porté sur deux températures différentes $\theta' = 445$ et $\theta'' = 575$ pour différentes pressions, les résultats trouvés sont les suivants :

θ'	Pressions en mm.	Concentra- tions en HB2 mm.	θ''	Pres-ions en mm.	Concentra- tions en HB2 mm.
445°	691	C = 20.7	575°	743.9 569.2 420.	77.5 82.81 84.98
	534	C = 24.5			
	402	C = 27.8			
	346.1	C = 28.1			
	126	C = 43			
	79	C = 48.4			

En portant en ordonnées les pressions et en abscisses les concentrations on obtient les deux courbes représentées (fig. 9).

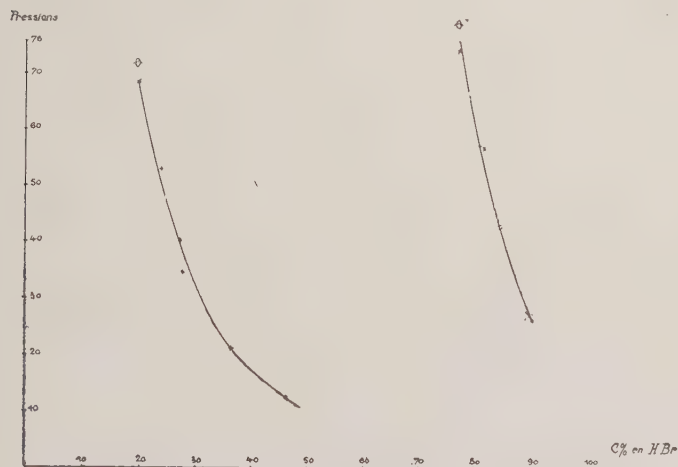


Fig. 9.

L'aspect de ces deux courbes montre que la réduction du bromure de nickel par l'hydrogène croît bien avec la température et décroît au contraire avec la pression comme l'indiquent les lois du déplacement de l'équilibre.

1° Détermination de la constante d'équilibre K, du système divariant



L'équation de la formule générale d'équilibre établie au chapitre I s'applique ici intégralement, mais dans ce cas une difficulté est intervenue en ce sens que la chaleur de formation du bromure de nickel n'est pas indiquée dans les tables des constantes physiques internationales. Une seule série de mesures effectuées pour une seule température θ ne pouvait donc plus suffire pour calculer la valeur de la constante K. Pour la déterminer le plus exactement possible on a été conduit à entreprendre une série d'expériences à deux températures θ et θ' aussi éloignées que possible. Ces données expérimentales

étant acquises, le problème se ramenait alors à la résolution d'un système de deux équations à deux inconnues, L chaleur de réaction, K constante d'équilibre du système.

Les données expérimentales étant les suivantes :

$$T_1 = 848^\circ \left\{ \begin{array}{l} C_1 = 82.81 \text{ HBr} \\ p_1 = 560^{\text{mm.}} \end{array} \right. \quad T_2 = 718^\circ \left\{ \begin{array}{l} C_2 = 20.7 \text{ HBr} \\ p_2 = 691^{\text{mm.}} \end{array} \right.$$

Les deux équations d'équilibre s'écrivent

$$(1) \quad \frac{L}{54.71 \times 848} + \log \frac{569.2}{760} + \log \frac{(82.81)^2}{27.19} = K =$$

$$(2) \quad \frac{L}{4.571 \times 848} + \log \frac{691}{760} + \log \frac{(20.7)^2}{79.3} =$$

L'ensemble des termes en log (1) et (2) sont constants, ce sont en effet les constantes k_1 et k_2 de Guldberg et Waage pour les températures $T_1 = 848$ et $T_2 = 718$.

En les calculant, on trouve $k_1 = 2.43$ $k_2 = 0.69$.

En éliminant L entre les équations (1) et (2), on obtient pour la constante d'équilibre K

$$K = \frac{1565.2}{130} = 12.04.$$

Si nous prenons d'autres données expérimentales.

$$T_1 = 848^\circ \left\{ \begin{array}{l} C_1 = 84.98 \text{ HBr} \\ p_1 = 420^{\text{mm.}} \end{array} \right. \quad T_2 = 718^\circ \left\{ \begin{array}{l} C_2 = 48.4 \text{ HBr} \\ p_2 = 79^{\text{mm.}} \end{array} \right.$$

on trouve $k_1 = 2.425$, $k_2 = 0.675$

et $K = \frac{15.71}{130} = 12.07$.

D'autres déterminations à d'autres pressions pour les résultats expérimentaux à 445° et 575° montrent que la valeur de la constante K est comprise entre 12 et 12.10. Nous adoptons pour celle-ci la valeur moyenne

$$K = 12.05.$$

2° Détermination de la chaleur de réaction L du système étudié.



L'étude des équilibres de réduction du bromure de

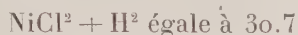
nickel par l'hydrogène peut nous permettre de calculer cette valeur.

On pourrait déjà la retirer de l'équation (1) sachant que $K = 12.05$, mais nous préférons la calculer directement en éliminant K entre les deux équations d'équilibre (1) et (2).

Il vient toute réduction faite

$$L = 36^{\text{cal}}91.$$

La chaleur de réaction L à $+15^\circ$ pour le système envisagé est égale à 36,9, elle est nettement supérieure à celle du système



3° Détermination de la chaleur de formation du bromure de nickel anhydre.

L'équation du système

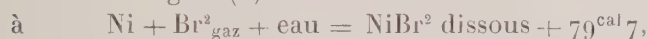


avec $2(\text{H.Br})_{\text{gaz}} = 2(\text{HBr} + 12.3)$ (1)

donne $\text{Ni} + \text{Br}^2_{\text{gaz}} \rightarrow \text{NiBr}^2 + 61.5$

4° Détermination de la chaleur de dissolution du bromure de nickel anhydre.

La chaleur de formation du bromure de nickel hydraté dissous est égale (2)



il est facile, connaissant la chaleur de formation du bromure anhydre d'en déduire par différence la chaleur de dissolution du sel anhydre.

On a $\varphi = 79.7 - 61.5 = 18^{\text{cal}}2,$

Conclusions. — La réduction du bromure de nickel par l'hydrogène s'effectue à une température supérieure à celle du chlorure, la réaction est en effet dans ce sens et pour le premier cas plus endothermique

$L = 36.7$ au lieu de 30.7 et la constante $K = 12.05$ au lieu de 11.28 pour NiCl^2

(1) *Thermochimie Berthelot*, t. 2, p. 53.

(2) *Thermochimie Berthelot*, t. 2, p. 302.

La dessiccation totale du bromure et du tube est indispensable pour une bonne réussite, ainsi certaines opérations de réduction ne produisant que quelques centimètres cubes de gaz bromhydrique, $\frac{1}{200}$ cc. d'eau serait capable de les dissoudre totalement, ces expériences pour être précises n'admettent donc point la moindre trace d'eau.

Au point de vue catalytique, la préparation du nickel par le chlorure est plus intéressante que celle du bromure, attendu que sa température de réduction est nettement plus basse et de plus son emploi plus aisé, le pourcentage en gaz acide étant beaucoup plus élevé et permettant d'autre part l'obtention d'un nickel réduit plus actif au point de vue de son pouvoir réactionnel en synthèses chimiques.

CHAPITRE IV

Etude de l'équilibre de réduction du bromure de cobalt par l'hydrogène.

A l'exemple du bromure de nickel, la réduction du bromure de cobalt par l'hydrogène ne s'effectue pas pratiquement au-dessous de 445° , l'étude de l'équilibre de réduction de ce sel fut faite également à deux températures les plus éloignées possible 445° et 575° sans altérer le verre pyrex employé à ces déterminations; le dispositif utilisé est identique à celui du bromure de nickel. Là, comme pour le chlorure de cobalt et pour les mêmes raisons d'hydratation extrêmement rapide de ce sel, la méthode des prélèvements à l'aide du tube réservoir (*fig. 7*) était préférable, les résultats obtenus par cette méthode étant des plus satisfaisants.

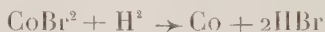
Préparation du bromure de cobalt.

La préparation a été calquée sur celle du bromure de nickel, à savoir en chauffant du chlorure de cobalt dans un courant de gaz bromhydrique sec à 500° . Ce sel soumis à l'analyse nous a donné les résultats suivants.

Dosage du brome (AgBr)	théorique	73.06 %
	trouvé	72.96 %
Cobalt (électrolytique)	théorique	26.94 %
	trouvé	26.72 %

Détermination de l'équilibre de réduction du bromure de cobalt par l'hydrogène.

Le produit obtenu est très hygroscopique et exige des soins tout particuliers pour opérer avec le sel anhydre. Le tube à expérience bien desséché et renfermant le bromure de cobalt pur fut rempli à plusieurs reprises d'hydrogène sec (obtenu à l'aide de l'appareil C (*fig. 11*)) en effectuant le vide entre chaque remplissage et en chauffant alors le sel vers 300°. Dans ces conditions, le bromure qui s'est légèrement hydraté superficiellement au cours de la préparation de l'expérience reprend la couleur verte caractéristique du sel anhydre. En opérant ainsi, on constate à l'expérience que l'évolution du système avec augmentation de volume est régulière.



la moindre trace se signalant bientôt par une diminution de volume due à la formation d'HBr et sa dissolution consécutive dans l'eau d'hydratation du sel.

Toutes nos déterminations ont été faites lorsque le volume du gaz du tube ne variait plus, alors que l'on était en pleine opération de chauffe. De cette façon la pression existante dans le tube et mesurée à l'aide du cathétomètre au moment du prélèvement, correspondait bien à la pression d'équilibre de la phase gazeuse.

Les résultats obtenus par cette méthode sont consignés ci-dessous :

$\theta = 455^\circ$	{	$p = 656.1$	.	.	.	.	.	$C_{\text{HBr}} \text{ } \%$	$= 8.7$
		$p_1 = 474.6$	.	.	.	.	.	C_1	$= 10.15$
		$p_2 = 333.5$	.	.	.	.	.	C_2	$= 13.13$
		$p_3 = 226.1$	.	.	.	.	.	C_3	$= 15.25$
		$p_4 = 141.5$	.	.	.	.	.	C_4	$= 18.16$
$\theta = 576^\circ$	{	$p = 706$	.	.	.	.	.	$C \text{ } \%$	$= 50.9$
		$p_1 = 483.3$	.	.	.	.	.	C_1	$= 58.9$
		$p_2 = 243,5$	.	.	.	.	.	C_2	$= 71.7$

En portant en abscisses les concentrations en HBr %

et en ordonnées les pressions, on obtient les deux courbes θ et θ' représentées (fig. 10) de l'équilibre de réduction du système divariant



pour $\theta = 445$ et $\theta' = 575$.

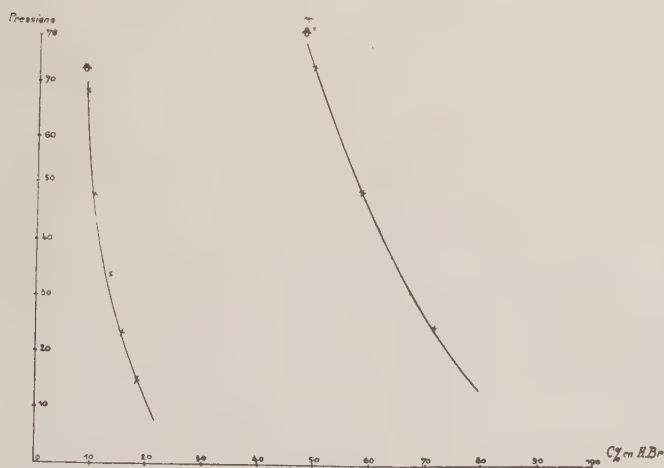


Fig. 10.

La réaction dans le sens de la réduction est encore plus faible que pour celle du bromure de nickel ; on verra d'ailleurs plus loin que dans le premier cas la réaction est plus endothermique.

1° Détermination de la constante d'équilibre K du système



La détermination de cette dernière a été calquée sur celle du bromure de nickel. La chaleur de formation du bromure de cobalt anhydre n'étant pas indiquée dans les tables de constantes physiques, on a entrepris également une série de mesures pour deux températures aussi éloignées que possible. L'étude des équations d'équilibre à deux températures données nous permet de calculer la constante d'équilibre K par élimination de L_1 entre ces deux équations ;

Pour les données expérimentales suivantes :

$$\theta = 848^{\circ} \begin{cases} p_1 = 483.3 \\ C_1 = 58.5 \text{ HBr} \end{cases} \quad \text{et} \quad \theta' = 718^{\circ} \begin{cases} p_2 = 141.5 \\ C_2 = 18.16 \text{ HBr} \end{cases}$$

on trouve $k_1 = 1.72$
 $k_2 = 1.875_{22}$

et $K = \frac{1.547}{140} = 11.90.$

Si l'on effectue le même calcul avec les données expérimentales suivantes

$$\theta = 848^{\circ} \begin{cases} p_1 = 706 \\ C_1 = 50.9 \text{ HBr} \end{cases} \quad \theta' = 718^{\circ} \begin{cases} p_2 = 655.1 \\ C_2 = 8.7 \text{ HBr} \end{cases}$$

on trouve $k_1 = 1.69$
 $k_2 = 1.855$

ce qui donne pour

$$K = \frac{1541.4}{130} = 11.85.$$

En prenant les valeurs extrêmes calculées pour K à l'aide des résultats expérimentaux obtenus à 445° et 575°, la constante d'équilibre varie entre 11.85 et 11.90 ; elle est un peu inférieure à la constante du bromure de nickel, mais légèrement supérieure à celle du chlorure de nickel et cobalt. Nous prendrons pour K la valeur moyenne

$$K = 11.87.$$

2° Détermination de la chaleur de réaction L_{15} du système étudié



Les mesures de l'équilibre de réduction pour deux températures différentes nous permettent également d'en déduire la valeur L_{15} par élimination de K entre les deux équations générales d'équilibre.

En appliquant la formule (1) obtenue pour le bromure de nickel, on tire

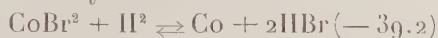
$$L = 27.82 \times 1.41 = 39^{\text{cal.}}_{.2} \text{ à } + 15^{\circ},$$

La chaleur de réaction L_{15} pour le système envisagé est égale à 39^{cal.2}, elle est environ de 2^{cal.3} plus grande que pour le système $\text{NiBr}^2 + \text{H}^2$, c'est ce qui explique la réduction plus faible du bromure de cobalt par l'hydro-

gène que pour les trois autres halogénures métalliques étudiés.

3° Détermination de la chaleur de formation du bromure de cobalt anhydre.

L'équation du système



nous permet de la calculer aussitôt.

On a $2(\text{H} + \text{Br}_{\text{gaz}}) = 2\text{HBr}_{\text{gaz}} + 24.6 \quad (1)$
 d'où $\text{Co} + \text{Br}_{\text{gaz}}^2 = 39.2 + 24.6 = 63.8.$

4° Détermination de la chaleur de dissolution du bromure de cobalt anhydre

La chaleur de formation du bromure de cobalt dissous est égale à



La chaleur de formation du bromure de cobalt anhydre étant égale à 62.81 on en déduit par différence de celle du sel dissous, la chaleur de dissolution du sel anhydre

$$Q = 80^{\text{cal}}.8 - 63^{\text{cal}}.8 = 17^{\text{cal}}.$$

Conclusions. — L'étude de l'équilibre de réduction du bromure de cobalt par l'hydrogène montre que la valeur moyenne de cette constante d'équilibre K est égale à 11.87, elle est plus faible que celle du bromure de nickel ou $K = 12.05$. De plus la chaleur de réaction dans le cas du premier sel $Q = 39.2$ est la plus grande de toutes celles déterminées dans les systèmes étudiés, c'est ce qui corrobore la plus difficile réductibilité du bromure de cobalt par l'hydrogène, laquelle ne commence pratiquement qu'à 445° pour devenir importante à 575°.

(1) Berthelot, *loc. cit.*

CHAPITRE V

Etude calorimétrique des chaleurs de dissolution des bromures de nickel et de cobalt anhydres et hydratés.

Il nous a paru intéressant de voir jusqu'à quel point les résultats des chaleurs de dissolution des sels de cobalt et de nickel anhydre déduits de l'étude des équilibres, étaient conformes à ceux déterminés par la calorimétrie. Enfin pour compléter notre étude sur les sels de cobalt et de nickel, nous avons déterminé les chaleurs de dissolution de ces sels hydratés.

Les bromures de nickel et de cobalt préparés par voie sèche étant assez lentement solubles dans l'eau (surtout le bromure de nickel qui ne se dissout relativement bien que dans l'eau bouillante), on a préparé pour ces déterminations les deux bromures par voie humide : on pouvait ainsi espérer obtenir des produits moins polymérisés et par conséquent plus solubles dans l'eau. On s'est adressé pour cette raison à la méthode par voie humide préconisée par Ducelliez en la modifiant légèrement (1) et dont le principe est la combinaison du nickel au brome en présence d'éther anhydre.

Mode de préparation du bromure de nickel.

a) Obtention du métal réduit, par réduction du chlorure de nickel à 400° dans un courant d'hydrogène.

b) Obtention de bromure de nickel anhydre.

On traite dans une fiole conique trois grammes de

(1) Soc. ch. de Bordeaux, Ducelliez et Raynaud, 29 juin 1914.

nickel ainsi réduit recouvert d'une couche d'éther anhydre, par dix grammes de brome desséché sur du CoBr^2 . On surmonte la fiole d'un réfrigérant ascendant, et on porte l'éther à l'ébullition 12 heures.

L'éther est décanté et on lave à plusieurs reprises avec de l'éther sec le résidu jaunâtre que l'on place ensuite dans le vide; on pulvérise le produit restant que l'on introduit dans un tube que l'on chauffe à 130° tout en faisant le vide, on obtient ainsi du NiBr^2 très pur et pulvérulent.

D'après Ducelliez, il se forme dans cette préparation un complexe métallo-organique répondant à la formule $\text{NiBr}^2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, qui se décompose facilement à chaud dans le vide avec dégagement d'éther, en laissant comme résidu du bromure métallique anhydre.

Le bromure de nickel ainsi obtenu est assez soluble dans l'eau froide: il contient toutefois des traces de nickel qui ont échappé à la bromuration et dont on tiendra compte plus loin.

I

A. — Chaleur de dissolution du bromure de nickel anhydre.

L'appareil employé à cette étude est un calorimètre Berthelot avec un vase de platine de 80 grammes, le thermomètre servant à ces mesures donnant le $1/100$ de degré.

Résultats d'expériences.

Poids de bromure de nickel.	2 gr. 35
Résidu insoluble	0 gr. 10
Poids de bromure de nickel pur	2 gr. 25
Élévation de température. .	$0^\circ 375$
Correction de la température.	$0^\circ 015$
Élévation de température corrigée	$0^\circ 39$
Masse de l'eau	500 cal.

Masse en eau $\left\{ \begin{array}{l} \text{du vase de platine } 2 \text{ cal } 40 \\ \text{du thermomètre. } 0 \text{ cal. } 3 \end{array} \right\}$ Masse en eau totale 502 cal. 7

La chaleur de dissolution trouvée est

$$Q_1 = 18 \text{ cal. } 99$$

L'étude des équilibres donne

$$Q_1 = 18 \text{ cal. } 84$$

La concordance est donc satisfaisante.

B. — Chaleur de dissolution du bromure de nickel trihydraté.



La chaleur de dissolution du bromure de nickel trihydraté est sensiblement nulle.

Voici les résultats d'une expérience :

Poids de $\text{NiBr}^2 3\text{H}^2\text{O}$.	9 gr. 022
Abaissement de température.	0° 01
Correction de température.	néant
Masse en eau totale (exprimée en calories)	502 ^{cal} 7
Chaleur de dissolution calculée Q_2	0 ^{cal} . 24

Le résultat est très approximatif, attendu que la précision du thermomètre ne dépasse pas 1/100° de degré ; nous en concluons que la chaleur de dissolution est voisine de 0.

C. — Chaleur d'hydratation du bromure anhydre.

Elle est très voisine de la chaleur d'hydratation et de dissolution Q_1 .

Nous adopterons pour sa valeur $Q_3 = 19^{\text{cal}}$.

II

A. — Chaleur de dissolution du bromure de cobalt anhydre.

Le mode de préparation du bromure de cobalt a été

(1) Moissan, *Traité de chimie, Art. nickel*.

calqué sur celui de bromure de nickel. Le sel anhydre obtenu est très pulvérulent, il se dissout instantanément dans l'eau avec un bruit strident, vitesse d'hydratation excessivement rapide, l'élévation de température est presque immédiate ; la correction de température est très faible et le produit très bien bromuré totalement soluble dans l'eau.

Deux déterminations calorimétriques ont été effectuées, en voici les résultats :

Première expérience.

Poids de CoBr^2 :	2.768
Élévation de température. .	0.465
Correction de température .	0.005
Masse en eau (calorimètre et accessoires)	502.2
On trouve $Q_1 = 18^{\text{cal}}5$	

Deuxième expérience.

Poids de CoBr^2	5.943
Élévation de température. .	0.99
Correction de température .	0.01
Masse en eau (calorimètre et accessoires)	502.3
$Q_1 = 18^{\text{cal}}35$	

La valeur moyenne adoptée est $Q_1 = 18^{\text{cal}}4$.

La valeur déduite de l'étude de l'équilibre $\text{CoBr}^2 + \text{H}^2$ donne $Q_1 = 17^{\text{cal}}$.

Les résultats sont un peu plus faibles, mais la concordance est cependant assez grande, si l'on considère que nous avons supposé que la chaleur de réaction est constante dans l'étude de ces équilibres.

B. — Chaleur de dissolution du bromure de cobalt hexahydraté.

Poids de $\text{CoBr}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. . .	8.540
Élévation de température . . .	—0°10
Correction de température. . .	néant
Capacité en eau (calorimètre et accessoires	502.3
d'où $Q_2 =$ —	$1^{\text{cal}}28$.

C. — Chaleur d'hydratation du bromure de cobalt anhydre.

Elle est égale à la chaleur de dissolution Q_1 diminuée de la chaleur de dissolution $Q_2 = -1.28$

$$Q_3 = 18.4 - (-1.28) = 19^{\text{cal}}7$$

En résumé, voici les différentes déterminations calorimétriques effectuées comparativement avec celles déterminées par la méthode des équilibres ainsi que les chaleurs de formation et de réaction obtenues par cette dernière méthode.

déterminations calorimétriques	Ni Br ² par équilibres	Ni Br ² par calorimétrie	Co Br ² par équilibres	Co Br ² par calorimétrie
I. Chaleur de réaction L_{15}	36.9		39.2	
II. Chaleur de formations	61.5		63.8	
III. Chaleur de dissolution du sel anhydre	18.2	18.9	17	18.4
IV. Chaleur d'hydratation		19		19.7
V. Chaleur de dissolution du sel hydraté		négligeable		-1.28

DEUXIÈME PARTIE

ESSAIS SUR L'ÉTUDE CINÉTIQUE DES VITESSES DE RÉACTION DU SYSTÈME



Introduction. — L'étude de l'équilibre statique de ce système à l'aide du tube siphon a montré que la diffusion des gaz dans cet appareil était très lente. Dans une expérience faite spécialement à cet effet, on a recouvert le ménisque mercuriel d'un centimètre cube d'eau et effectué la réaction en chauffant à 445°, on a été surpris de constater que l'équilibre de réduction pendant deux heures fonctionnait normalement comme s'il n'y avait pas d'eau dans le tube, ce n'est qu'au bout de ce laps de temps, qu'en vertu de la diffusion dans la grande branche du tube-siphon du gaz chlorhydrique produit au cours de la réaction, que l'on a constaté une diminution de volume du gaz relativement considérable, par suite de la dissolution du gaz chlorhydrique dans l'eau à la surface du ménisque mercuriel.

Pour obvier à cette diffusion trop lente du gaz chlorhydrique dans l'appareil précédent et étudier de plus près les vitesses de réaction, nous avons adopté un tout autre appareil. Dans ce nouveau dispositif on s'est appliqué à rendre la diffusion aussi rapide que possible au sein de

l'atmosphère gazeuse, en entourant la zone réactionnelle de la quasi-totalité de la masse gazeuse, renfermée dans une boule à dimension restreinte et en portant le tout à la température de la réaction.

Considérations préliminaires. — Avant d'aborder ce travail, nous avons soumis à l'examen microscopique le nickel obtenu par réduction du chlorure à l'aide d'un courant d'hydrogène à 450°. Or, on constate que ce métal affecte la texture d'un tissu spongieux dont la trame est formée de grains d'apparence cubique relativement gros. Ceux-ci se montrent de plus en plus rapprochés (au cours de la réduction) dans les lamelles à aspect micacé du chlorure de nickel dont ils dérivent *in situ*. D'un autre côté, fait intéressant, le chlorure du nickel, du fait de son état cristallin ne retient pas sensiblement les gaz, ceci est important car toutes les déterminations qui vont suivre reposant sur des variations de volume, il était indispensable de s'assurer qu'il n'y avait ni absorption, ni dissolution de gaz au cours de la réaction. Pour éviter toutes traces d'eau, une préparation spéciale du métal réduit était nécessaire. C'est la méconnaissance de ce fait, qui a été la cause d'un certain nombre d'insuccès dans les expériences entreprises et exigeant dans le cas de la chloruration une longue durée pour leur réalisation totale. Pour obvier à cette difficulté, le nickel réduit fut placé (avant tout essai d'expérience) dans l'appareil même où il devait être étudié, puis chauffé durant 72 heures consécutives à 450° en présence d'hydrogène sec (ce qui assurait en même temps la réduction des dernières traces de NiO pouvant exister dans Ni). L'extraction du gaz hydrogène fut ensuite pratiquée par le vide à cette même température, puis remplacé à froid par de l'acide chlorhydrique gazeux sec introduit à deux ou trois reprises différentes en faisant le vide avec une trompe à mercure entre chaque rentrée de ce gaz, de cette façon on avait pratiquement purgé l'appareil d'hydrogène. Toutes ces opérations ont précédé les

expériences de vitesses de chloruration ci-dessous sans que jamais le nickel ainsi traité n'ait été un seul instant au contact de l'air.

Les recherches entreprises dans cette étude ont eu pour but :

a) la détermination de la vitesse de réduction de l'hydrogène sur le chlorure de nickel ;

b) la détermination de la vitesse de chloruration du gaz chlorhydrique sur le nickel.

Dispositif expérimental.

L'appareil employé est celui représenté (*fig. XI*) ; il est en verre pyrex complètement soudé. Il se compose essentiellement d'un tube capillaire E en forme de siphon, comprenant d'une part une petite branche terminée par une boule A de 90^{cc} de capacité environ renfermant le gaz et la substance à étudier, cette dernière étant placée dans une petite coupelle, d'autre part une grande branche verticale F, se prolongeant inférieurement par un tube manométrique G de gros diamètre et en forme d'U. Celui-ci rempli de mercure à l'aide d'une ampoule I, peut permettre d'augmenter la pression dans l'appareil à boule et de maintenir constant le volume du gaz lors des accroissements de volume survenant au cours de la réaction : Un point de repère F indique d'ailleurs la hauteur à laquelle le mercure dans la partie capillaire du tube manométrique doit être maintenue. Dans le cas d'une diminution de volume le mercure tendant à s'élever au-dessus de F sera ramené à ce point en provoquant l'écoulement de ce liquide par le robinet inférieur du tube en U. A l'aide de cette double manœuvre, il est donc possible de maintenir le volume constant pendant toute la durée de la réaction.

Un gros ballon B, placé concentriquement autour de la boule A et fermé à sa partie supérieure par un large bouchon, renferme une substance à point d'ébullition

fixe, permettant ainsi d'effectuer l'opération à une température constante bien déterminée, de plus pour éviter

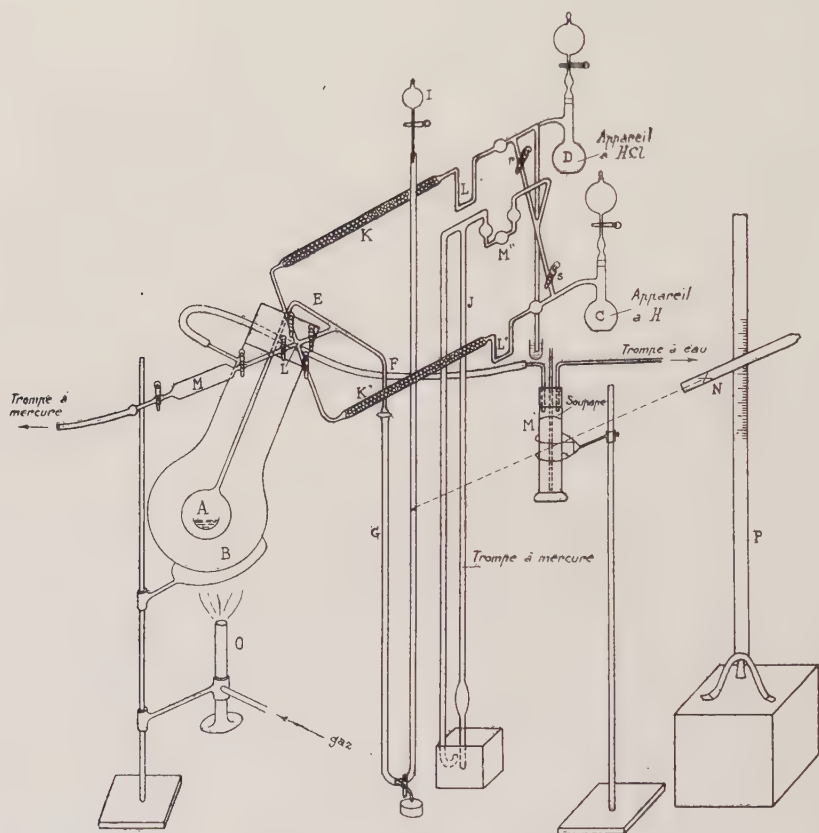


Fig. 41.

le rayonnement extérieur, le ballon B est protégé par plusieurs enveloppes de toile d'amiante et enfin mis à l'abri des courants d'air de la salle par un grand cadre d'amiante placé à 10^{cm} du ballon et qui l'entoure complètement sur toutes ses faces. L'ébullition du liquide est maintenue très active à l'aide d'un large bec Mecker O.

Voici d'ailleurs une série de mesures de températures

effectuées à diverses hauteurs dans le ballon renfermant un bain de soufre à l'ébullition.

Hauteur au-dessous du bain de soufre	Température lue	Température rectifiée
1 %	438°.5	449.5
1 % 58	438°.5	449.5
2 % 26	438°	449.6
3 % 10	438°	449.5
3 % 94	437°.5	449.7
4 % 78	437°	449.9
5 % 95	436°	450
6 % 38	435°.5	450.1
7 %	435°	450.1

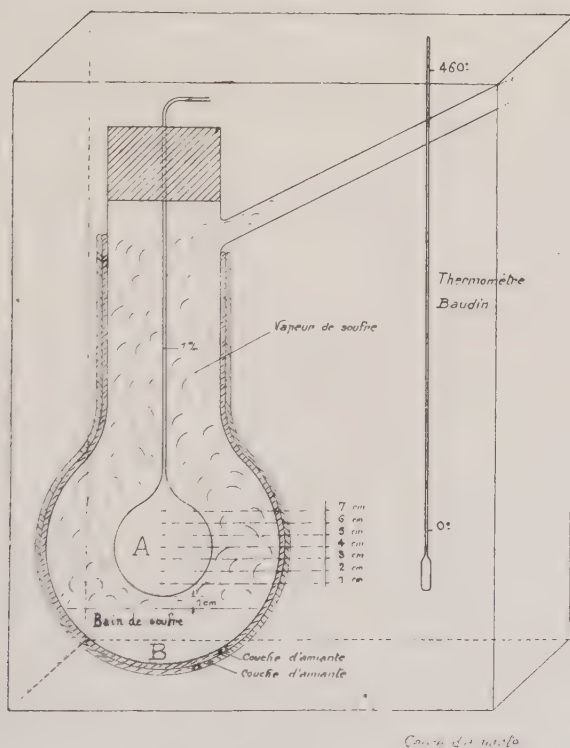


Fig. 12.

Ces températures ont été mesurées à l'aide d'un ther

momètre Baudin. On voit que, tenant compte de la correction de la tige, la température reste constante dans toute la zone occupée par la boule A et que par conséquent toute la réaction a lieu entre 449-450°.

Si l'on veut abaisser le point d'ébullition du liquide, il suffit d'établir une certaine dépression dans le ballon, à cet effet la tubulure de celui-ci est réunie à une soupape à mercure M' communiquant avec une trompe à mercure, la hauteur de la tige pénétrant dans le mercure du tube M' règle la dépression existante dans le ballon B et par conséquent la température correspondante.

La capacité du tube capillaire E allant du point de repère F à la boule A est d'environ 1^{cc}, ce volume est très petit par rapport à celui de cette dernière et la cause d'erreur apportée par cette partie effilée où la diffusion s'établit lentement est pratiquement négligeable. Cet appareil est réuni par le milieu de la partie horizontale et capillaire E du tube siphon à un jeu de quatre robinets L permettant de communiquer avec :

- a) Le tube à boule A ;
- b) L'appareil producteur de gaz chlorhydrique D ;
- c) L'appareil producteur d'hydrogène C ;
- d) Un tube réservoir à prélèvement M.

Les deux appareils générateurs à gaz sont suivis de tubes desséchants en U, L et L' à ponce sulfurique et de tubes horizontaux d'un mètre de long renfermant des billes de verre plongées dans de l'anhydride phosphorique.

Toute la manœuvre de l'appareil est commandée à l'aide d'une trompe à mercure (sur le trajet de laquelle pour la protéger contre l'émission de vapeur d'eau) est interposé un petit barboteur à acide sulfurique M'' permettant de plus d'apprécier la vitesse du gaz extrait : Deux robinets *r* et *s* permettent de mettre la trompe en communication soit avec l'appareil D, soit avec l'appareil C et d'y effectuer le vide.

Grâce à ce dispositif et à l'aide du jeu de robinets L on peut faire le vide à la fois dans l'appareil générateur

du gaz à utiliser et dans la boule réaction A destinée à le recevoir, on provoque ensuite un léger dégagement de gaz de l'appareil générateur vers l'appareil à boule; on refait le vide et on recommence deux ou trois fois cette opération. Dans ces conditions, on parvient à éliminer les dernières traces du gaz étranger pour remplir finalement la boule A du gaz à étudier sous une pression que l'on détermine par le tube manométrique G. on peut accélérer considérablement la manœuvre en s'aidant de la deuxième trompe à mercure réunie au tube réservoir M.

Tout l'appareil étant en verre pyrex soudé sans aucun joint de caoutchouc, on peut obtenir des vides très poussés, ce qui permet ainsi d'opérer avec des gaz secs et purs et d'apporter plus de précision à cette étude.

Principe de la méthode.

Les réactions étudiées dans cet appareil sont effectuées à volumes et températures constants; dans ces conditions et en vertu de la loi de Mariotte les variations de volume survenant au cours de la réaction se traduiront par des variations de pression.

Des mesures cathétométriques de ces variations de pression dans le tube manométrique seront déterminées par les variations de l'ascension du ménisque mercureiel dans la grande branche, lesquelles permettront d'en déduire à chaque instant la concentration des gaz en réaction.

En effet, d'une façon générale, d'après la loi générale de Gay-Lussac,

$$\text{on a} \quad p_0 V = N_0 RT$$

$$\text{en posant} \quad \frac{V}{RT} = C^{\text{ct}} = K$$

$$\text{on a} \quad N_0 = p_0 K$$

p_0 = pression initiale.

N_0 = nombre de molécules initiales.

Au bout du temps t on a de même $N_t = p_t K$. d'où la variation du nombre des molécules se traduira par la formule

$$\frac{N_0 - N_t}{N_0} = \frac{K (p_0 - p_t)}{N_t} = \frac{p_0 - p_t}{p_t}$$

Or $\frac{N_0 - N_t}{N_t}$ représente à chaque instant la concentration des gaz qui ont pris naissance par rapport à la masse gazeuse totale.

C'est ce que démontre la réaction



Au bout du temps t , on a $N_t = X + Y$.



Pour une molécule d'HCl qui rentre en réaction, il se produit $\frac{1}{2}$ molécule d'hydrogène

ou $(N_0 - x)$ HCl correspond à $\frac{N_0 - x}{2} = y$ molécules d'hydrogène

ou $x = N_0 - 2y$ d'où $N_t = N_0 y$

c'est-à-dire $1 = \frac{N_0}{N_t} - \frac{y}{N_t} = \frac{N_0}{N_t} - C_H$ car $C_H = \frac{Y}{N_t}$

C_H est la concentration de l'hydrogène à chaque instant de la réaction, d'où

$$C = \frac{N_0}{N_t} - 1 = \frac{P_0 - P_t}{P_t}.$$

Un autre problème se posait, à savoir si la variation de pression survenant au cours de l'opération altérerait sensiblement les vitesses de réaction du système étudié, il semble bien qu'il n'en est pas ainsi. A ce sujet, les résultats obtenus d'une part par M. Berger (1) dans une étude sur l'oxydation du cuivre et la réduction des oxydes de cuivre et de nickel en présence d'un déshydratant sont démonstratifs. D'après cet auteur: « La vitesse serait proportionnelle non pas à la concentration de la phase gazeuse extérieure, mais à celle de la couche condensée

(1) Cr. 25 mai, 15 juin 1914, t. 158.

« au contact, cette vitesse ne tendant à diminuer que
« lorsqu'un vide assez poussé a pour effet d'enlever une
« partie du gaz condensé ». D'autre part, M. J. Joannis
est arrivé à une conception du même ordre dans une
étude sur l'oxydation et la réduction du cuivre.

En résumé, les variations de pression du système,
observées au cours de la réaction n'affectent pas sensible-
ment la couche condensée du gaz au contact des solides
et dont dépend en définitive les vitesses de réaction.
Aussi, par cette méthode, y avait-il lieu d'espérer obte-
nir une mesure directe de ces vitesses sans qu'aucun des
deux facteurs indépendants de l'équilibre n'en modifie
la modalité, attendu que p n'agit pas sensiblement et que
 T est constant durant toute la durée de l'opération.

CHAPITRE VI

Essais sur la détermination de la vitesse de réduction de l'hydrogène sur le chlorure de nickel.



La boule A de l'appareil (*fig. 11*) renfermait du nickel 3 grs en partie chloruré 0^{gr} 20 par une série d'expériences de chloruration précédente. le nickel réduit ayant été préalablement soumis à un long traitement à l'hydrogène ainsi que nous l'avons indiqué ci-dessus; ces précautions prises, de l'hydrogène pur provenant de l'appareil C fut envoyé dans la boule A, qui fut chargé sous une pression initiale d'environ 300 mm. La masse gazeuse toute entière fut ensuite portée à la température de 430° obtenue par un bain d'ébullition de soufre sous pression réduite. Les résultats obtenus par la méthode des variations de pression furent les suivants :

θ	Temps en minutes	Concentrations en HCl %
430°	0	0
	1	35.16
	2.30	47.4
	4 30	51.3
	7.30	55
	12.30	56.7

A l'équilibre un prélèvement fut opéré à l'aide du tube réservoir et l'acide chlorhydrique gazeux fut dosé par titrimétrie. On a trouvé $\text{C \% HCl} = \frac{16.16}{27.82} = 58.3$.

Les résultats obtenus par la méthode des variations de pressions quoique un peu faibles sont satisfaisants vue la rapidité avec laquelle l'expérience a eu lieu.

On voit de suite que la réaction pour cette température est très rapide et que, en 12.5 minutes l'équilibre est atteint (la diffusion étant particulièrement rapide dans cet appareil, alors que dans un tube-siphon, la même réaction exige 8 heures environ à cette température). Pour

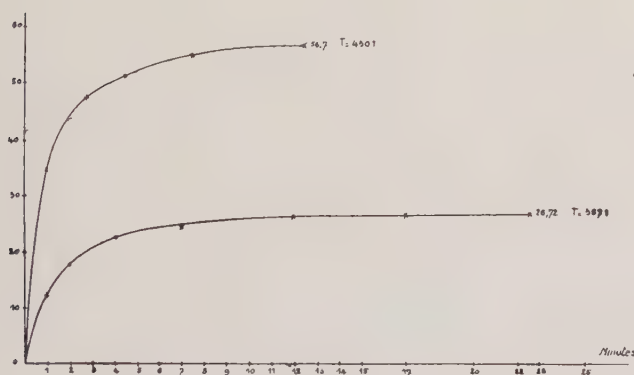


Fig. 13.

vérifier quelle serait l'allure de la vitesse de réduction à température plus basse, une autre expérience fut entreprise pour $\theta = 357^\circ$, point d'ébullition du mercure.

Voici les chiffres trouvés en HCl % par cette même méthode.

θ	Temps en minutes	Concentrations en HCl %
357°	0	0
	1	12.14
	2	17.24
	4	22.60
	7	24.40
	12	26.02
	17	26.59
	22	26.72

Un prélèvement opéré à l'équilibre donne

$$C \text{ } ^\circ/\text{ } \text{HCl} = \frac{4.32}{17.36} = 24.9 \text{ } ^\circ/\text{ }.$$

Nous n'avons pas entrepris dans le but de vérifier la loi d'action de masses, de mettre en équation un phénomène aussi complexe se passant en milieu hétérogène entre quatre constituants dont deux solides et deux gazeux, où les divers facteurs déterminants des vitesses de réaction sont loin d'être parfaitement connus.

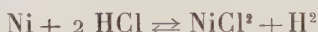
Tout d'abord, malgré tout le soin que nous ayons apporté pour rendre la diffusion des gaz dans notre appareil aussi rapide que possible, elle n'est pas instantanée, elle intervient donc comme action retardatrice dans la vitesse de réduction du système étudié, car la concentration gazeuse en acide chlorhydrique plus grande au voisinage du nickel réduit que dans le reste de la masse gazeuse augmente la vitesse de réaction de ce gaz.

D'autre part, le mode de préparation des solides permettant l'obtention d'une substance plus finement divisée, multipliant sa surface d'attaque, accélère sa vitesse de réaction. Enfin, les déterminations sur la vitesse de diffusion de l'hydrogène à diverses températures pour des pressions variables à travers les métaux, sont loin d'être satisfaisantes, le phénomène global est donc des plus complexes et ce sont toutes ces raisons qui nous ont déterminés à rester dans le domaine de l'expérience. Toutefois, ce que nous pouvons affirmer d'après nos expériences, c'est qu'en augmentant la diffusion des gaz dans le système étudié, on accélère considérablement la vitesse de réduction. Ainsi pour une température de 430° et pour une diffusion très rapide, cette vitesse (voir courbe *fig. XIII*) tendrait à devenir presque infinie à l'origine. Dans nos expériences, non seulement les réactions sont accélérées par l'augmentation de température, mais la diffusion étant également plus rapide (d'après la théorie cinétique, l'agitation des molécules gazeuses augmentant avec la température) ces deux facteurs s'accordent pour accroître la vitesse de réduction,

Dans le cas du phénomène inverse ou action du gaz chlorhydrique sur le nickel réduit, nous allons constater qu'indépendamment du phénomène de la diffusion gazeuse dans l'atmosphère, d'autres phénomènes viennent se surajouter pour retarder considérablement la vitesse de chloruration.

CHAPITRE VII

Essais sur la vitesse de chloruration du système.



L'étude de la vitesse de réduction de NiCl_2 ayant été entreprise par notre appareil, il était intéressant de la comparer avec celle de la vitesse de réaction inverse c'est-à-dire de chloruration du nickel par l'acide chlorhydrique.

D'après les expériences statiques entreprises dans la première partie de ce travail, on savait déjà que pour la température de 445° et pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique, le pourcentage en hydrogène à l'équilibre serait inférieur à 50 % de la masse gazeuse totale, hydrogène provenant de la réaction dans le sens de la chloruration. Il semblait donc logique de supposer que la vitesse de chloruration ou vitesse d'action de l'acide chlorhydrique sur le nickel équilibrerait très rapidement la vitesse de réduction en sens inverse ou action de l'hydrogène sur le chlorure de nickel. Or, d'après les résultats expérimentaux mentionnés ci-dessous à deux températures différentes $\theta = 430^\circ$ $\theta = 445^\circ$. On constate que ces vitesses sont très dissemblables.

Ce sont ces résultats que nous allons exposer avec amples détails dans l'étude de la chloruration du nickel par HCl en interprétant ensuite les diverses hypothèses émises à ce sujet.

Les expériences furent entreprises à l'aide de l'appareil indiqué (*fig. XI*). La boule A renfermait 3 grs. de nickel réduit ayant été préalablement chauffé longuement

dans de l'hydrogène sec. De l'acide chlorhydrique pur fut introduit en faisant le vide dans la boule, et en introduisant ce gaz à l'aide d'un robinet en communication avec l'appareil générateur C à HCl. Les résultats obtenus par la méthode des variations de pressions sont consignés dans les deux tableaux suivants.

Températures	Concentrations Hydrogène %	Temps en heures	Pourcentage de l'équilibre
430°	5.1	13 ^m	13.3 %
	8.1	28	—
	11.4	1 ^h 18	—
	15.1	2 ^h 08	39.6 %
	18.1	3 ^h 08	47.5 %
	21.1	4 ^h 08	55.3 %
	24.7	5 ^h 08	—
	27.9	6 ^h 08	—
	29.5	7 ^h 08	—
	32.9	8 ^h 08	83.7 %
	34.7	9 ^h 08	91.07 %
	36.9	10 ^h 08	—
	38.1	11 ^h 10	100 %

Températures	Concentrations Hydrogène %	Temps en heures	Pourcentage de l'équilibre
445°	3.75	2 ^m	11.2
	7.71	7	—
	9.02	12	—
	11.25	32	—
	14.1	1 ^h 07	42.5
	17.8	2 ^h 07	53.6
	21.1	3 ^h 13	63.5
	23.5	4 ^h 07	—
	25.7	5 ^h 07	—
	27.9	6 ^h 07	—
	29.5	7 ^h 07	88.8
	31.4	8 ^h 07	94.5
	32.6	9 ^h 07	—
	33.1	9 ^h 37	—
	33.2	10 ^h 07	100

A titre de vérification on s'est assuré par des prélèvements opérés lorsque l'équilibre était atteint, que les

résultats trouvés étaient bien conformes à ceux obtenus plus haut.

En voici les résultats :

1° *Expérience.*

$\theta = 430^\circ$ — Volume du tube réservoir : $59^{cc}23$.

Pression initiale : 688.2.

Gaz extrait ; $12^{cc}60$

Pression finale : 498.1

Volume d'HCl (titrimétrie) : $7^{cc}92$.

$$\text{HCl } \text{‰} = \frac{7,92}{12,60} = 62,8 \text{ d'où } \text{H } \text{‰} = 37,2.$$

Hydrogène trouvé par :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{29,76 - 10,75}{49,81} = 38,1.$$

II° *Expérience.*

$\theta = 445^\circ$, Volume du tube à réservoir. $59^{cc}23$

Pression initiale. 748.9

Gaz extrait $74^{cc}00$

Pression finale 561.7

Volume d'HCl titré = $9^{cc}58$

$$\text{HCl } \text{‰} = \frac{9,58}{14} = 68^{cc}4 \text{ d'où } \text{H } \text{‰} = 31,6$$

Hydrogène trouvé par

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{32,67 - 13,95}{56,17} = 33,2.$$

Les résultats trouvés par les deux méthodes sont satisfaisants.

En portant en ordonnées les concentrations en hydrogène, en abscisses les températures on obtient les deux courbes représentées (*fig. 14*).

Les résultats obtenus dans l'action d'HCl sur Ni

montrent que la réaction est beaucoup moins rapide

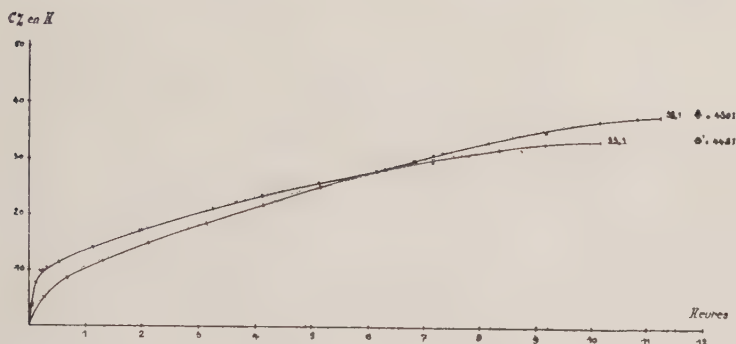


Fig. 14.

qu'en sens inverse, dans l'action de réduction de l'hydrogène sur NiCl^2

Ainsi pour les températures $\theta \begin{cases} 445^\circ \\ 430^\circ \end{cases}$ les temps employés sont de $\begin{cases} 10^h \\ 11^h \end{cases}$ c'est-à-dire notablement supérieurs à la durée des expériences dans le sens de la réduction où pour les températures de $\theta \begin{cases} 430^\circ \\ 357^\circ \end{cases}$ les temps pour atteindre l'équilibre sont de $\begin{cases} 12^{m5} \\ 22^m \end{cases}$

D'après ces expériences, il ressort, de toute évidence que la vitesse de chloruration est considérablement plus faible dans l'action directe d' HCl sur Ni que celle de la réduction dans l'action inverse de H sur NiCl^2 .

L'examen des courbes θ et θ' des vitesses de chloruration de la (fig. 14) indiquent qu'à la température la plus élevée $\theta = 445^\circ$ correspond une vitesse de chloruration la plus rapide et que d'autre part le temps mis dans ce cas pour parvenir à l'équilibre est plus faible et le pourcentage en hydrogène moindre. C'est ce que montre la courbe $\theta = 445^\circ$ dont le coefficient angulaire est le plus grand à l'origine mais qui ne tarde pas à devenir inférieur à celui de la courbe $\theta = 430^\circ$ qui se trouve ainsi être coupée par la première passant en dessous comme l'exigent les règles du déplacement de l'équilibre.

Un problème important restait à élucider, à savoir la raison de la grande divergence existant entre la vitesse de chloruration dans l'action directe de HCl sur Ni et la vitesse de réduction ou action de l'hydrogène sur le chlorure de nickel.

Si l'on considère le système



En partant d'un sens de la réaction ou de l'autre, l'équilibre atteint reste le même, comme les vitesses dans les deux sens sont très différentes, il semble bien qu'une cause retardatrice intervienne inégalement dans les deux cas. Quelle en est sa nature ?

La première hypothèse, que l'on puisse formuler, émise vraisemblablement la première fois par Boussaingault dans l'action du gaz chlorhydrique sur l'argent (1) est la formation d'une mince couche composée de lamelles pelliculaires imbriquées (aspect microscopique du nickel dans le cas d'une chloruration avancée) de chlorure de nickel qui recouvrant partiellement le nickel réduit, en ralentit considérablement sa surface d'attaque. Cependant cette hypothèse toute séduisante et pratique qu'elle soit ne suffit pas à expliquer seule ce phénomène, attendu qu'une nouvelle expérience refaite avec du nickel partiellement chloruré par une première expérience (qui serait donc inactif d'après cette hypothèse) et retraité par du gaz chlorhydrique redonne comme résultats graphiques un tracé d'une courbe identique à celui obtenu en partant du nickel neuf. Vitesse très grande au début qui devient très faible au bout d'un temps relativement court. C'est ainsi que les deux courbes indiquées dans cette étude ont été obtenues en exécutant ces deux expériences consécutivement, la première pour $\theta = 430^\circ$ avec du nickel neuf, la deuxième pour $\theta = 445^\circ$ avec ce nickel partiellement chloruré. Or, la forme des courbes restant la même dans les deux cas, l'explication doit donc en être

(1) Mémoire de l'action du gaz acide hydrochlorique sur l'argent à haute température, *An. Ph. Ch.*, 2^e série, t. LIV, p. 253.

cherchée ailleurs, le chlorure de nickel formé ne suffisant pas seul à expliquer cette divergence dans les vitesses.

D'ailleurs si l'on examine au microscope (grossissement 1500) de la poudre de nickel partiellement chlorurée
{ 3 gr. de Ni
{ 0^{gr} 20 NiCl² on constate que si certains grains sont recouverts de lamelles de NiCl² nées sur place, par contre la grande masse du solide est formée de grains de nickel non attaqués. Il semble bien qu'une autre cause régit ce phénomène. On peut se demander si l'hydrogène qui se forme sur place au voisinage du nickel dans la réaction de chloruration, ne diffuse pas en partie à travers la masse du métal dont l'épaisseur est de l'ordre du micron et n'intervient pas, par suite de sa concentration élevée dans le solide et en vertu de la loi d'action de masses, comme accélérateur de la vitesse de réduction et par conséquent en ralentissant d'autant la vitesse de chloruration. Le phénomène est des plus complexes et il serait illusoire de vouloir actuellement le définir d'une façon complète, nos connaissances d'une part, sur la vitesse de diffusion des divers gaz à travers les métaux à hautes températures, sont encore trop insuffisantes et d'autre part, la participation des divers facteurs qui interviennent au cours des réactions également trop peu définies, pour nous permettre de vérifier si la loi d'action de masses s'applique exactement à l'étude de ce système.

CONCLUSION

1° Il ressort de l'étude particulière de l'équilibre de réduction du chlorure de nickel par l'hydrogène que ce système est réversible dans les limites de températures assez considérables.

On a pu déterminer la constante d'équilibre du système chlorure de nickel et d'hydrogène égale à 11.28 par la méthode des variations de volume et à 11.33 par la méthode des prélèvements.

On a représenté la surface d'équilibre dans l'espace correspondant à ce système particulièrement étudié.

2° Un travail parallèle, quoique plus succinct, entrepris sur le chlorure de cobalt, nous a permis de trouver la constante d'équilibre $K = 10.90$, elle est un peu plus faible que pour le chlorure de nickel : ce dernier sel étant plus facilement réductible par l'hydrogène, sa chaleur de formation étant plus faible.

A l'étude du chlorure de cobalt, nous avons constaté au cours des réactions, des diminutions de volume anormales non remarquées avec le chlorure de nickel, la raison en doit être cherchée dans l'extrême rapidité d'hydratation superficielle des sels de cobalt, traces d'eau qui ne sont libérées ensuite que dans le vide absolu à 300°. Par élimination de celles-ci le phénomène devient aussi régulier que dans le cas précédent. Nous avons préféré cependant dans ce travail pour avoir plus de sécurité, étudier les équilibres de réduction du chlorure de cobalt avec l'hydrogène par la méthode des prélèvements.

3° L'étude du bromure de nickel a nécessité l'emploi d'une température un peu plus élevée que les précédentes pour l'obtention de sa réduction par l'hydrogène. L'emploi

de deux températures assez éloignées a permis de déterminer à l'aide de l'équation générale des équilibres de réduction, toute une série de constantes physiques du système.

- a) La constante d'équilibre $K = 12.05$.
- b) La chaleur de réaction de NiBr^2 anhydre $Q_1 = 61^{\text{cal}}5$.
- c) La chaleur de réaction du système envisagé $Q_2 = 36^{\text{cal}}9$.
- d) La chaleur de dissolution de NiBr^2 anhydre

$$Q_3 = 18^{\text{cal}}2.$$

4° L'étude du bromure de cobalt a montré que ce corps était le plus difficilement réductible des quatre sels envisagés. Sa réduction ne commence pratiquement que vers 445° d'où la nécessité comme pour le bromure de nickel d'employer un four électrique dans l'obtention des hautes températures. Enfin l'hydratation excessivement rapide du sel anhydre, nous a conduits comme dans le cas du chlorure de cobalt à adopter la méthode des prélèvements.

Une étude parallèle à celle du bromure de nickel, nous a permis de déterminer :

- a) La constante d'équilibre du système $K = 11.87$.
- b) La chaleur de formation de CoBr^2 anhydre $Q_1 = 63^{\text{cal}}8$.
- c) La chaleur de réaction du système envisagé $Q_2 = 39^{\text{cal}}2$.
- d) La chaleur de dissolution de CoBr^2 anhydre $Q_3 = 17^{\text{cal}}$.

5° Une série de déterminations calorimétriques ont été entreprises nécessitant la préparation par voie humide de bromures de nickel et cobalt c'est-à-dire de sel très solubles dans l'eau, en vue de la détermination de leur chaleur d'hydratation et de la vérification des résultats précédents obtenus par la méthode des équilibres.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

- a) Chaleur de dissolution des $\begin{array}{l} \nearrow \text{CoBr}^2 - Q = 18,4 \\ \searrow \text{NiBr}^2 - Q_1 = 18,9 \end{array}$
deux bromures anhydres
- b) Chaleur de dissolution des $\begin{array}{l} \nearrow \text{CoBr}^2 - Q = - 1,20 \\ \searrow \text{NiBr}^2 - Q_1 = 0 \end{array}$
deux sels hydratés
- c) Chaleur d'hydratation des $\begin{array}{l} \nearrow \text{CoBr}^2 - Q = 19^{\text{cal}}7 \\ \searrow \text{NiBr}^2 - Q_1 = 19^{\text{cal}} \end{array}$
sels anhydres

6° Dans la dernière partie de ce travail, nous avons entrepris une série d'essais en vue de la détermination des vitesses aboutissant à l'équilibre du système



à savoir, la vitesse de réduction du chlorure de nickel par l'hydrogène d'une part, et la vitesse de chloruration du nickel par l'acide chlorhydrique d'autre part. Les résultats trouvés nous ayant montré que les valeurs de vitesses obtenues dans ces deux cas étaient d'un ordre de grandeur tellement différent alors qu'elles devraient être égales à l'équilibre. Nous avons été conduits à penser qu'un phénomène spécial intervenait dans le cas de la chloruration du nickel par HCl, phénomène pour lequel la vitesse de diffusion de l'hydrogène naissant à travers le métal pourrait bien avoir par suite de sa concentration élevée dans celui-ci, un effet retardateur sur la vitesse de chloruration et cela précisément en vertu de la loi d'action de masses.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
INTRODUCTION	5

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE	I. — Étude de l'équilibre de réduction du chlorure de nickel par l'hydrogène	11
	Détermination de la constante d'équilibre K.	22
	Surface d'équilibre du système.	26
—	II. — Étude de l'équilibre de réduction du chlorure de cobalt par l'hydrogène	34
	Détermination de la constante d'équilibre K.	43
—	III. — Étude de l'équilibre de réduction du bromure de nickel par l'hydrogène.	45
	Détermination de la constante d'équilibre K.	49
	Détermination de la chaleur de réaction de $\text{NiBr}^2 + \text{H}^2$	50
	Détermination de la chaleur de formation de NiBr^2 par les équilibres.	51
	Détermination de la chaleur de dissolution de NiBr^2 anhydre.	51
—	IV. — Étude de l'équilibre de réduction du bromure de cobalt par l'hydrogène	53
	Détermination de la constante d'équilibre K.	55
	Détermination de la chaleur de formation de CoBr^2 par les équilibres	56
	Détermination de la chaleur de réaction de $\text{CoBr}^2 + \text{H}^2$ par les équilibres.	57
	Détermination de la chaleur de dissolution de CoBr^2 anhydre.	57
—	V. — Études calorimétriques des bromures de nickel et de Cobalt	58
	Détermination de la chaleur de dissolution de NiBr^2 anhydre.	59

Détermination de la chaleur de dissolution de NiBr^2 hydratée.	60
Détermination de la chaleur d'hydratation de NiBr^2 anhydre	60
Détermination de la chaleur de dissolution de CoBr^2 anhydre.	60
Détermination de la chaleur de dissolution de CoBr^2 hydratée.	63
Détermination de la chaleur d'hydratation de CoBr^2 anhydre	63

DEUXIÈME PARTIE

ESSAIS SUR LA CINÉTIQUE DU SYSTÈME REVERSIBLE

$\text{NiCl}^2 + \text{H}^2 \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{HCl}$	63
CHAPITRE VI. — Essais sur la vitesse de réduction.	72
— VII. — Essais sur la vitesse de chloruration	76
CONCLUSIONS	81

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Déterminations des poids atomiques par les Rayons positifs.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 Novembre 1923.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

•

Vu, et permis d'imprimer,

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

